

Physics Lib.

NOV 17
1939

NOV 16 1939

ZEITSCHRIFT FÜR PHYSIK

HERAUSGEGEBEN UNTER MITWIRKUNG
DER
DEUTSCHEN PHYSIKALISCHEN GESELLSCHAFT

VON
H. GEIGER

113. BAND. 9. UND 10. HEFT

MIT 41 TEXTFIGUREN

(ABGESCHLOSSEN AM 26. AUGUST 1939)



VERLAG VON JULIUS SPRINGER, BERLIN

1939

GEIGER-MÖLLER

**ZÄHL-
ROHRE**

Original-Pressler nach Zeiller

Normalisierte Typen

für Strahlenforschung.

Zeitschrift für Instrumentenkunde Heft 5/1938

OTTO PRESSLER · LEIPZIG C 1

Aufnahmebedingungen.

Nur solche Arbeiten können in die Zeitschrift für Physik aufgenommen werden, die den folgenden

Richtlinien

genügen:

1. Die Arbeit muß dem Gebiete der experimentellen oder theoretischen Physik angehören. Auch Arbeiten aus Nachbargebieten können aufgenommen werden. Ausgeschlossen sind jedoch Arbeiten mit rein mathematischem, astronomischem, mineralogischem oder chemischem Inhalt.
2. Die Einleitung der Arbeit soll den Leser in knappen Sätzen in die Vorgeschichte des Problems einführen. Je stärker ein Problem im Vordergrund des Interesses steht, desto kürzer kann die Einleitung gehalten werden.
3. Das Ziel der Arbeit muß schon in der Einleitung klar ausgesprochen werden. Es soll dabei auch ersichtlich sein, inwieweit die Erreichung des gesteckten Zieles einen im Rahmen der heutigen Physik wertvollen wissenschaftlichen Fortschritt bedeutet.
4. Die Beschreibung von Versuchsapparaten soll sich keinesfalls in technische Einzelheiten verlieren. Nur apparative Neuheiten von grundsätzlicher Bedeutung sind von Interesse. Die bildliche Wiedergabe von Apparaten soll durch schematische Zeichnung, nicht durch Photographie erfolgen.
5. Es ist fast immer ausreichend, von den Meßreihen ein typisches Beispiel herauszugreifen. An diesem Beispiel soll aber ersichtlich bzw. kontrollierbar sein, wie die Auswertung erfolgt ist, wie die Rechnungen durchgeführt wurden, welche Korrekturen angebracht sind usw.
6. Die Meßergebnisse sind *entweder* in Tabellen *oder* in Kurven wiederzugeben. Nur in Ausnahmefällen kann es gerechtfertigt sein, dasselbe Zahlenmaterial sowohl in Tabellen wie in Kurvenform zu veröffentlichen.
7. Die Lesbarkeit einer Arbeit gewinnt sehr, wenn die Figuren und Tabellen durch gut durchdachte Beschriftung an sich schon verständlich sind. Jedenfalls sollen alle Figuren und Tabellen mit Unterschriften bzw. Überschriften versehen sein.
8. In theoretischen Arbeiten sollen die mathematischen Ausführungen gerade so ausführlich veröffentlicht werden, daß der Leser die vom Verfasser überwundenen Schwierigkeiten nicht nochmals von neuem überwinden muß. Elementare Rechnungen dürfen nur ganz kurz angedeutet werden. In Zweifelsfällen empfiehlt es sich, Zwischenrechnungen als Anhang in kleinem Druck zu bringen.
9. Die Diskussion der Ergebnisse und die sonstigen allgemeinen Erörterungen sollen in ihrer Ausführlichkeit dem Umfang der in der Arbeit gewonnenen neuen Erkenntnisse entsprechen. Eine kurze Meßreihe berechtigt noch nicht dazu, einen großen Fragenkomplex lehrbuchartig aufzurollen.
10. Jede Arbeit muß in sich abgeschlossen sein. Arbeiten, welche allein auf einen Versuchsvorschlag oder nur auf eine Verbesserung von Meßverfahren oder Meßinstrumenten abzielen, können in der Regel nicht aufgenommen werden.
11. Dissertationen oder Habilitationsschriften können nicht in voller Breite aufgenommen werden. Nur solche Auszüge werden veröffentlicht, die den vorliegenden Richtlinien entsprechen. Die Auszüge sind in einer Fußnote als gekürzte Dissertation usw. zu kennzeichnen.
12. Am Kopf jeder Arbeit soll eine Inhaltsangabe in Kleindruck stehen. In diese Inhaltsangabe sollen vor allem die Punkte aufgenommen werden, welche der Verfasser als seine neuen Ergebnisse und damit als den durch seine Arbeit erzielten wissenschaftlichen Fortschritt ansieht.

Der Herausgeber: H. Geiger.

Über die Nachlieferungselektronen durch Photoeffekt in einer unselbständigen Wasserstoffentladung*).

Von Harald Costa in Jena.

Mit 9 Abbildungen. (Eingegangen am 23. Mai 1939.)

Es wird untersucht, ob die zum Selbständigwerden einer Townsend-Entladung in Wasserstoff notwendigen Nachlieferungselektronen durch UV-Strahlung erzeugt werden. Dazu werden zwei gleiche Entladungsstrecken übereinandergebaut, wobei in der ersten („Primärentladungsstrecke“) durch Fremdeinstrahlung von UV eine Townsend-Entladung unterhalten wird, während die zweite zum Nachweis der Strahlung aus der Primärentladung dient. Es wird festgestellt, 1. daß immer bei einer unselbständigen Wasserstoffentladung eine photoelektrisch wirksame Strahlung vorhanden ist, 2. daß der überexponentielle Anstieg zu 50 bis 100 % durch Nachlieferungselektronen, die durch UV-Strahlung ausgelöst werden, erklärt werden kann.

I. Einleitung.

Die Aufgabe der vorliegenden Arbeit war, den Anteil der in einer unselbständigen Wasserstoffentladung durch ultraviolette Strahlung erzeugten Nachlieferungselektronen zu bestimmen.

Bekanntlich steigt in einer unselbständigen Entladung ein an der Kathode durch eingestrahktes UV-Licht ausgelöster Elektronenstrom i_0 durch Elektronenstoßionisation nach dem Gesetz $i = i_0 e^{\alpha d}$ an. α ist gleich der Zahl der pro cm Weglänge durch ein Elektron gebildeten Trägerpaare, d ist gleich dem Abstand der Elektroden. Bei hinreichend hoher Verstärkung $e^{\alpha d}$, d. h. bei ausreichender Feldstärke und großem d steigt i stärker als exponentiell an. Der Grund dafür ist, daß zu den durch Elektronenstoßionisation entstandenen Elektronen zusätzliche, sogenannte „Nachlieferungselektronen“ durch weitere Prozesse entstehen. Solche elektronenbildende Prozesse können sein: Stoßionisation der positiven Ionen, Aufprall der positiven Ionen auf die Kathode, Anregung von ultravioletter Strahlung, die ihrerseits an der Kathode Elektronen auslöst usw. Townsend¹⁾ gab in diesen Fällen folgende Formeln für $i = f(d)$ an:

a) Für den Fall der Stoßionisation der positiven Ionen:

$$i = i_0 \frac{(\alpha - \beta) e^{(\alpha - \beta) d}}{\alpha - \beta e^{(\alpha - \beta) d}}, \quad (1)$$

wobei β = der Zahl der pro cm Weglänge durch positive Ionen gebildeten Trägerpaare ist.

*) D 27.

¹⁾ J. S. Townsend, Phil. Mag. 6, 598, 1903.

b) für den Fall des Aufpralls der positiven Ionen auf die Kathode:

$$i = i_0 \frac{e^{\alpha d}}{1 - \delta (e^{\alpha d} - 1)}, \quad (2)$$

wobei δ gleich der Zahl der an der Kathode ausgelösten Elektronen beim Auftreffen eines Ions ist.

c) für den Fall der ultravioletten Strahlung¹⁾:

$$i = i_0 \frac{e^{\alpha d}}{1 - \frac{\gamma}{\alpha} (e^{\alpha d} - 1)}, \quad (3)$$

wobei γ gleich der Zahl der Elektronen ist, die aus der Kathode ausgelöst werden durch die Strahlung, die ein Elektron pro cm Weglänge anregt. Also ist γ/α gleich der Zahl der pro ionisierenden Stoß erzeugten Nachlieferungselektronen durch UV-Licht aus der Entladung.

Da im Falle a) $\beta \ll \alpha$ und in allen Fällen $e^{\alpha d} \gg 1$, so reduzieren sich alle drei Formeln auf die Gleichung: $i = i_0 \frac{e^{\alpha d}}{1 - A e^{\alpha d}}$, so daß die Stromabstandscharakteristik keine Entscheidung darüber gestattet, welches die für alle Gasentladungen grundlegenden Prozesse der Elektronennachlieferung sind.

Da die Untersuchungen über Zählrohrentladungen²⁾ sowie Nebelkammerversuche³⁾ in Wasserstoff gezeigt haben, daß der Elektronennachlieferung durch UV-Strahlung eine bedeutsame Rolle zukommt, kann man annehmen, daß diese Strahlung auch im ebenen Feld bei geringen Drucken von Bedeutung ist. Um ihren Anteil an der Elektronennachlieferung zu messen, reicht die Abstandsvariation nicht aus, es wurde daher die Entladungsstrecke getrennt in eine primäre und eine sekundäre Entladungsstrecke (Nachweisentladungsstrecke)⁴⁾.

II. Versuchsanordnung.

a) *Prinzip der Versuchsanordnung.* Die im folgenden beschriebene Anordnung gestattet die Frage zu beantworten: Wird in der unselbständigen Wasserstoffentladung im ebenen Feld überhaupt eine Strahlung emittiert und wieviel Elektronen löst diese aus?

Werden durch Fremdstrahlung in der Entladungsstrecke I (vgl. Fig. 1) Elektronenlawinen gezündet, so werden diese besonders am anodenseitigen

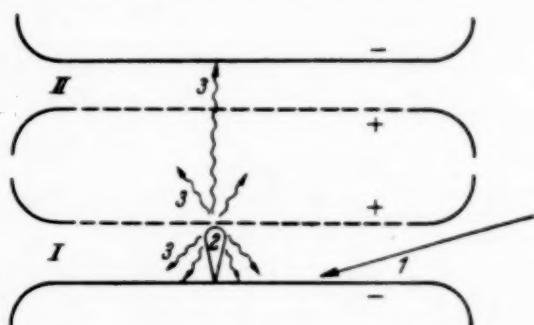
¹⁾ J. S. Townsend, Phil. Mag. **45**, 444, 1923. — ²⁾ E. Greiner, ZS. f. Phys. **81**, 543, 1933; W. Christoph, Ann. d. Phys. **30**, 446, 1937. — ³⁾ H. Raether, ZS. f. Phys. **110**, 611, 1938. — ⁴⁾ Siehe auch H. Costa u. H. Raether, Naturwissensch. **36**, 593, 1938.

Ende UV-Strahlung aussenden¹⁾. Ein Teil dieser Strahlung löst neue Elektronen auf der Kathode aus und erzeugt dadurch den überexponentiellen Anstieg des Stromes. Die Anode der Entladungsstrecke I ist nun durchlöchert, damit die Strahlung auf die Kathode einer zweiten gleich großen und aus gleichem Material bestehenden Entladungsstrecke II fallen kann.

In II kann die Zahl der durch die Strahlung aus I ausgelösten Elektronen gemessen werden. Durch Berücksichtigung des verschiedenen Raumwinkels des bei 2 ausgesandten Lichtes auf die beiden Kathoden und der

Fig. 1. Schematische Darstellung der Meßanordnung.

1. Eingestrahktes Licht. 2. Die durch 1 ausgelöste Elektronenlawine in der Primärentladungsstrecke. 3. Strahlung aus dem Lawinenkopf. I. Primärentladungsstrecke. II. Nachweisentladungsstrecke für die aus 2 emittierte Strahlung.



Absorption durch die dazwischenliegenden Netze (s. Fig. 2), wird die Zahl der Elektronen berechnet, die durch diese Strahlung auf der Kathode von II ausgelöst werden. Durch Vergleich dieser Elektronenzahl mit der in I auf Grund des überexponentiellen Anstiegs berechneten Elektronenzahl kann man auf die Größe des Anteils der Strahlung an der Elektronennachlieferung schließen.

b) *Beschreibung der Apparatur.* Fig. 2 zeigt den Aufbau der Apparatur im einzelnen. Es bedeutet K_1 die Kathode der primären Entladungsstrecke F_1 . Sie war eine versilberte Messingplatte von 90 mm Durchmesser, die mit Bernsteinisolatoren fest auf der Grundplatte G_1 befestigt war. Die Kathode war mit einem Schutzring versehen, der metallisch auf der Grundplatte G_1 befestigt war. Der Spalt zwischen Platte und Schutzring betrug 0,5 mm. In die Anode, eine Messingplatte von 3 mm Dicke, waren Kanäle von 1 mm Durchmesser gebohrt, und zwar pro cm^2 Oberfläche 25 Kanäle. Diese Platte wurde in einem Schutzring gehalten, der durch einen Pertinax-

¹⁾ Es kann auch beim Aufprall der positiven Ionen auf die Kathode die Strahlung entstehen. Eine Entscheidung darüber läßt sich, wie später (s. S. 540) gezeigt wird, in dieser Arbeit nicht treffen.

Anmerkung bei der Korrektur. In einer kürzlich erschienenen Arbeit führt Paetow (ZS. f. Phys. **111**, 770, 1939) die Erscheinung der Nachentladung auf eine kurzwellige UV-Strahlung der Hauptentladung zurück. Er zeigte, daß die Nachentladungsströme besonders groß waren, wenn die Kathode der Nachentladung Anode der Hauptentladung war. Das läßt sich ohne weiteres erklären, wenn man den Lawinenkopf als Strahlungsquelle annimmt, da er die Anode am stärksten bestrahlt.

ring P gehalten wurde. Die Anode wurde mit Hartgummistäben auf einem Träger T_1 befestigt, der vakuumdicht mittels eines Federungskörpers in der Grundplatte G_1 verschoben werden konnte. Die Bewegung geschah durch die Spindel Sp , wobei an der Teilung von M $1/10$ mm Bewegung abgelesen werden konnte.

Über F_1 lag die Entladungsstrecke F_2 . Ihr Aufbau war ähnlich. In der Anode war anstelle der Messingplatte ein Nickelnetz. F_2 war mit festem Abstand $d = 1$ cm gebaut und konnte in der Grundplatte G_2 bewegt werden. Zwischen den Anoden A_1 und A_2 lagen drei Sperrnetze S_1 , S_2 , S_3 , die durch die zwischen ihnen liegenden Felder verhinderten, daß Ladungsträger von der einen in die andere Entladungsstrecke gelangen

konnten. Die Netze waren in einem Hartgummiring H in einem Abstand von 6 mm gehalten, welcher an dem Pertinaxring, der A_2 trug, befestigt wurde.

Die Kathodenplatten wurden mit Kupferdrahtspiralen durch Bernsteinisolatoren von 30 mm Durchmesser nach außen abgeleitet. In der Fig. 2 ist nur die Durchführung durch G_2 gezeichnet. Die Spannung für die Anoden- und Sperrnetze wurde von der Grundplatte G_2 mit Glasdurchführungen und Kupferdrahtspiralen in Glasrohren zugeführt. Sie sind in Fig. 2 weggelassen. Die ganze Apparatur war umgeben von einem Glaszylinder, auf dem die Grundplatten

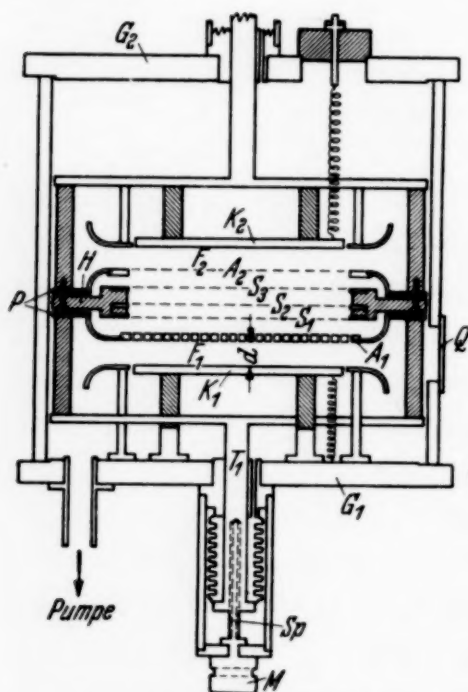


Fig. 2. Das Entladungsgefäß.

G_1 und G_2 mit Apiezonwachs aufgeklebt waren. In dem Glaszylinder war in der Höhe von F_1 ein Quarzfenster Q aufgeklebt, durch das die Kathode mit UV-Licht möglichst gleichmäßig bestrahlt wurde.

Der Grund, daß in der Anode A_1 an Stelle des ursprünglichen Netzes eine Platte mit Kanälen trat, war folgender: Bei später angeführten Messungen wurde der Strom in F_2 gemessen in Abhängigkeit von der Spannung an S_2 gegen S_1 und S_3 bei konstantem Strom in F_1 . Es zeigte sich dabei aber bei konstantem Abstand d und konstanter Spannung an F_1 , daß sich in F_1 der Strom änderte, wenn die Spannung an S_2 geändert wurde. Hieraus folgt also, daß Kraftlinien von K_1 durch das Anodenetz A_1 und Sperrnetz S_1 nach S_2 durchgriffen. Um diesen Durchgriff zu vermeiden, wurde die oben beschriebene Platte mit den Kanälen verwandt. Das Verhältnis von Durch-

messer zu Länge dieser Kanäle war 1 : 3, es mußte also angenommen werden, daß alle Kraftlinien, die in die Kanäle eintraten, auf den Kanalwänden endigen würden. Tatsächlich zeigte sich auch nach Einbauen der Platte keine Abhängigkeit des Stromes in F_1 von der Spannung an S_2 .

Als Spannungsquelle wurde eine Hochspannungsbatterie von kleinen Bleiakkumulatoren benutzt.

Der Anfangsstrom in der Entladungsstrecke F_1 wurde, wie schon oben erwähnt, durch von außen eingestrahktes UV-Licht erzeugt. Da die Genauigkeit der Messungen sehr von der Konstanz des Anfangsstromes abhängt, wurde auf deren Herstellung viel Sorgfalt verwendet. Als Lampe diente eine Quecksilbernormallampe. Da die Konstanz ihrer Strahlung einmal von ihrer Abkühlung, dann von der Konstanz der angelegten Spannung abhängt,

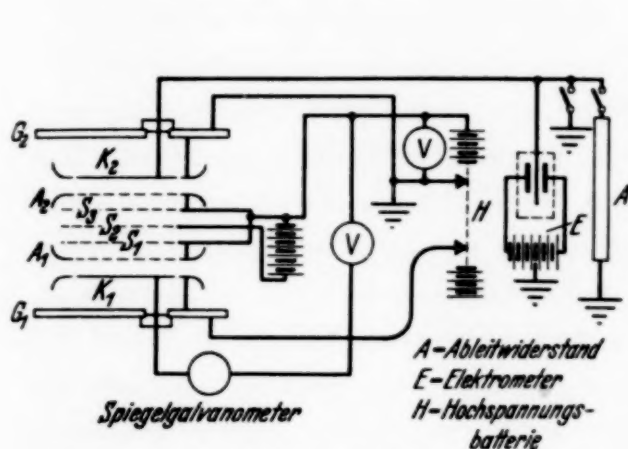


Fig. 3a. Schaltskizze der Entladungsstrecken.

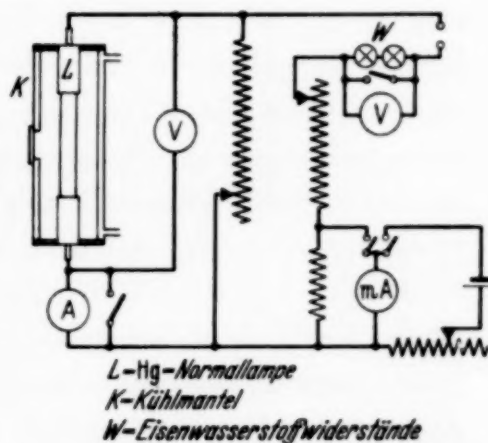


Fig. 3b. Schaltskizze der Hg-Normallampe.

mußte auf beides Wert gelegt werden. Die gleichmäßige Abkühlung geschah dadurch, daß die Lampe mit einem doppelten, wassergekühlten Messingzylinder umgeben wurde, der in der Mitte ein Fenster hatte, das mit einer dünnen Quarzplatte verschlossen war (Fig. 3b). Als Spannungsquelle diente die 220 Volt Hausbatterie des Instituts. Die Lampe selbst braucht nur 140 Volt bei 1,78 Amp., der Rest lag an Widerständen und an Eisenwasserstoffwiderständen, die noch vorhandene kleine Schwankungen ausglich. Der Lampenstrom konnte bis auf 0,2 % in Kompensationsschaltung kontrolliert werden (s. Schaltung Fig. 3b) und mit einem der Lampe parallel geschalteten Widerstand nachgestellt werden.

Die Ströme in F_1 (im folgenden Primärströme genannt) wurden mit einem Spiegelgalvanometer bzw. mit einem Zeigergalvanometer gemessen. Die Ströme in F_2 (Sekundärströme) wurden mit dem Elektrometer gemessen entweder in der Auflademethode oder durch den Spannungsabfall am Ableitwiderstand.

Die Schaltung der Apparatur zeigt Fig. 3a. Die Grundplatte G_2 und Kathode K_2 lag an Erde, weil hier mit dem Elektrometer gemessen wurde. Die Anoden A_1 und A_2 sowie die Hilfsnetze S_1 und S_3 lagen auf gleichem Potential. Das Hilfsnetz S_2 hatte eine negative Spannung gegen S_1 und S_3 , es entstand also eine Potentialmulde für positive Ionen und ein Potentialberg für Elektronen. Die Kathode K_1 und die Grundplatte G_1 lagen auf positivem oder negativem Potential, je nachdem welche Spannung für F_1 nötig war. Durch einen Schalter, der in der Fig. 3a der Übersichtlichkeit wegen weggelassen wurde, konnte der Erdpunkt an K_1 gelegt werden, so daß dann hier mit dem Elektrometer gemessen werden konnte.

Die Anordnung zum Evakuieren und zum Einstellen des Gasdruckes war folgendermaßen: Über einen mit Apiezonfett gedichteten Vakuumhahn ging die Leitung zur Gasfalle und weiter zum Vakoskop und Palladiumrohr zum Einlassen des Wasserstoffs. Über einen Hahn war die Diffusionspumpe angeschlossen. Zunächst wurde das ganze System leerpumpt, die Apparatur mit Wasserstoff gespült, der Hahn zur Pumpe geschlossen, dann erst wurde der Wasserstoff im bestimmten Druck eingelassen. Der Gasdruck wurde eingestellt mit dem Vakoskop von Leybold, und zwar wurde eines benutzt mit dem Meßbereich von 0,1 bis 3,0 Torr und eines im Bereich von 0,5 bis 16 Torr. War die Apparatur nicht im Betrieb, so wurde der Hahn zwischen Gasfalle und Apparatur geschlossen, damit die kondensierten Quecksilberdämpfe u. a. aus der Gasfalle nicht in die Apparatur gelangen konnten.

III. Messungen.

a) *Gang und Auswertung der Messungen.* Die Messungen wurden in der Weise ausgeführt, daß in F_1 der Strom i als eine Funktion des Abstandes d der Elektroden gemessen wurde bei konstanter Feldstärke, und zwar jeweils bis in die Nähe des Durchschlages. Wegen der seitlichen Einstrahlung mit UV-Licht konnten die Elektroden keinen kleineren Abstand als $d = 0,5$ cm haben, da sonst ein Teil des Lichtes abgeschattet wurde. Der größtmögliche Abstand war $d = 2$ cm. Die sekundäre Entladungsstrecke F_2 mit den Sperrnetzen wurde jeweils so nahe wie möglich an die primäre Anode A_1 gebracht, so daß K_2 immer den gleichen Abstand von A_1 hatte (4 cm). In F_2 wurde der Sekundärstrom gemessen bei konstantem Abstand und konstanter Verstärkung.

Für die Bestimmung der Größen γ und α aus dem Primärstrom legen wir die Gleichung (3) $i = i_0 \frac{e^{\alpha d}}{1 - \frac{\gamma}{\alpha}(e^{\alpha d} - 1)}$ zugrunde, wobei die Ab-

sorption der Strahlung in der Entladungsstrecke vernachlässigt wird, und der Abstand der Elektroden klein gegen ihren Durchmesser ist. Aus dieser Gleichung wird auf bekannte Weise γ und α berechnet. Der Strom i setzt sich aus dem durch Stoßionisation verstärktem i_0 zusammen und aus dem Nachlieferungsstrom, wir nennen ihn $q e^{\alpha d}$, und erhalten:

$$i = i_0 \frac{e^{\alpha d}}{1 - \frac{\gamma}{\alpha} (e^{\alpha d} - 1)} = (i_0 + q) e^{\alpha d}$$

oder

$$q = \frac{i \frac{\gamma}{\alpha} (e^{\alpha d} - 1)}{e^{\alpha d}}.$$

Derselbe Strom q müßte aber auch an der Kathode K_2 der sekundären Entladungsstrecke F_2 ausgelöst werden, wenn ich die Schwächung, die das Licht auf seinem Wege zur Kathode K_2 erfährt, berücksichtige. Wir nennen

ihn q' , dann gilt: $q' = \frac{i \frac{\gamma'}{\alpha} (e^{\alpha d} - 1)}{e^{\alpha d}}$. Bestimme ich daraus γ'/α , so ergibt sich:

$$\frac{\gamma'}{\alpha} = \frac{q' e^{\alpha d}}{i (e^{\alpha d} - 1)}. \quad (4)$$

Ist nun die Annahme richtig, daß die Nachlieferungselektronen durch Strahlung erzeugt werden, so müßte $\gamma' = \gamma$ sein.

Ich messe daher in der Entladungsstrecke F_2 den Sekundärstrom s . Von diesem muß ich den Strom abziehen, der durch gestreute Strahlung entsteht, die von außen in F_1 eingestrahlt wird. Dieser Anteil wurde in der Weise bestimmt, daß in F_1 das elektrische Feld abgeschaltet war, so daß der in F_2 gemessene Strom dem gesuchten Anteil entsprach. q' erhalte ich aus s durch folgende Korrekturen:

1. Da in F_2 der photoelektrische Strom um das V -fache durch Stoßionisation verstärkt wurde, mußte V in F_1 bestimmt werden. V überstieg nicht den Wert 12.

2. Es mußte ein Schwächungsfaktor S eingeführt werden, der sich im einzelnen wie folgt zusammensetzt:

a) aus der Schwächung durch die Anodenplatte A_1 , Anodennetz A_2 und Sperrnetze;

b) aus dem verschiedenen Bruchteil der Strahlung, der von einem leuchtenden Punkt in der Entladungsstrecke F_1 auf die Kathoden K_1 und K_2 fällt, ohne Berücksichtigung der Schwächung durch Netze, nur

bedingt durch den verschiedenen Raumwinkel, den die von einem Punkt ausgehende Strahlung auf die gleiche Fläche in verschiedenem Abstand

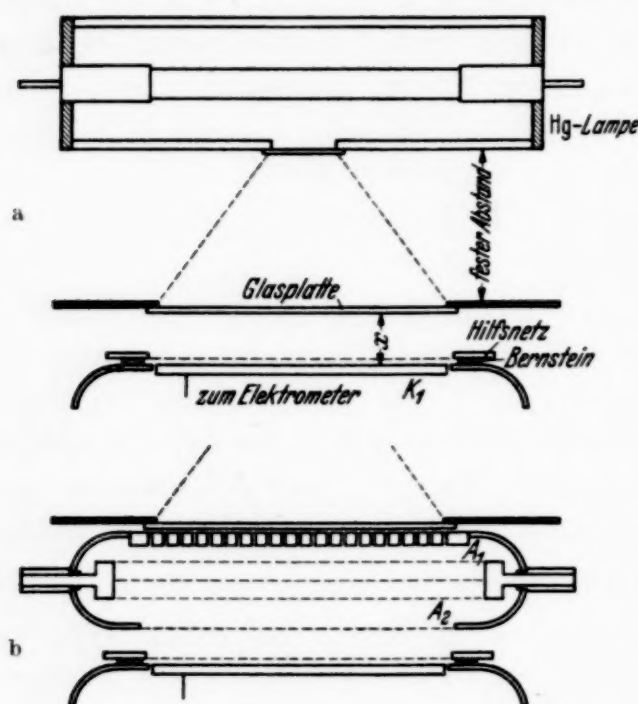


Fig. 4. Schematische Skizze zur Bestimmung der Strahlungsschwächung.

war 2 mm dick und beidseitig aufgeraut. Sie wurde von oben mit der Hg-Normallampe beleuchtet. Uviolglasplatte und Lampe waren starr

miteinander verbunden und konnten gegen K_1 bewegt werden. Der Abstand x von unterer Kante der Uviolglasplatte zu K_1 wurde mit dem Kathetometer gemessen. Die ganze Anordnung war offen an Luft von Atmosphärendruck. Die Ströme auf K_1 wurden mit dem Elektrometer gemessen.

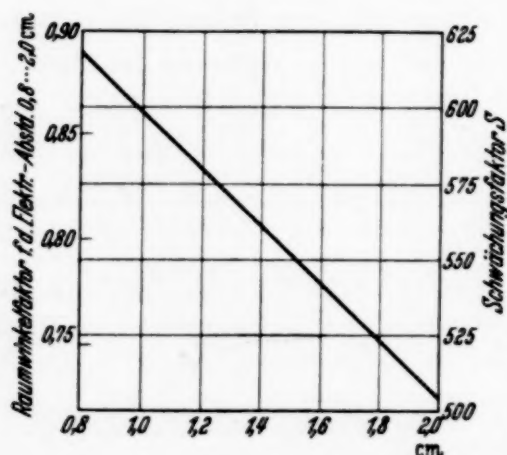


Fig. 5. Der Raumwinkel- und Schwächungsfaktor S in Abhängigkeit vom Elektrodenabstand d .

$x = 4$ cm, wobei im zweiten Falle zwischen Uviolglasplatte und Hilfsnetz die beiden Anoden und die Sperrnetze gebracht wurden in den Abständen voneinander wie in der Apparatur, wobei die Anodenplatte A_1 unmittelbar

ausfüllt. Dieser Anteil wird im folgenden kurz „Schwächung durch Raumwinkel“ genannt.

Der Schwächungsfaktor wurde auf folgende Weise bestimmt.

Auf die Kathode K_1 (s. Fig. 4 a) wurde mit Bernsteinscheibchen im Abstand von 1 mm ein grobmaschiges Messingnetz gelegt. Dieses erhielt eine positive Spannung von 100 Volt gegen die Kathode. Darüber war parallel zu K_1 eine UV-durchlässige Uviolglasplatte von 90 mm Durchmesser gebracht. Die Scheibe

Es wurde nun a) im Abstand $x = 0,8 - 2,0$ cm in 1 mm-Sprüngen der Strom auf der Kathode gemessen (siehe Fig. 4, a und b) im Abstand

an der Uviolglasplatte anlag (s. Fig. 4, b). Das Verhältnis von dem Strom der Messung (a) ohne Netze zu dem bei der Messung (b) mit Netzen gibt den Faktor an, um den s/V zu klein ist bei dem jeweiligen Elektrodenabstand in F_1 . Setzt man für $x = 0$ den Raumwinkelfaktor gleich 1, so erhält man aus der Messung a allein die Schwächung durch den Raumwinkel als Funktion des Abstandes. Sie ist aufgetragen in Fig. 5, linke Skala. Fig. 5, rechte Skala, gibt die Werte für S an.

Bei diesen Messungen wurde die Annahme gemacht, daß die Strahlung unmittelbar an der Anode ausgesandt wird. Die diffus strahlende Mattscheibe ersetzt die an der Anode maximal strahlende Gasschicht.

Diese Bestimmung des Schwächungsfaktors stimmt also insoweit nicht mit den tatsächlichen Verhältnissen überein, als ja jede Gasschicht zwischen den Elektroden strahlt. Die Intensität der Strahlung nimmt allerdings nach der Kathode zu mit e^{ax} ab, wobei x der Abstand der betrachteten Schicht von der Kathode bedeutet. Um diesen Fehler zu berücksichtigen, führe ich folgende Rechnung aus.

Der Anfangsstrom in F_2 s/V entsteht folgendermaßen. Der an K_1 durch Fremdstrahlung und Eigenstrahlung ausgelöste Strom $i_0 + q$ wird in F_1 verstärkt und regt gleichzeitig Strahlung an. Diese Strahlung fällt auf K_2 und erfährt auf ihrem Wege zu K_2 eine Schwächung. Diese Schwächung ist jeweils verschieden für die betreffende leuchtende Schicht. Bekannt ist mir die Schwächung, die die Strahlung der letzten Schicht vor der Anode erfährt, durch Messung (s. oben). Ich kann nun auch experimentell die Funktion bestimmen, mit der die Schwächung mit kleineren Abständen der leuchtenden Schicht von K_1 zunimmt, indem ich in der oben angeführten Messung bei dem Abstand von der Mattscheibe zu K_1 $x = 4$ cm (mit Anoden- und Hilfsnetzen) die Mattscheibe weiter weg ziehe. Der Abstand von A_1 zu K_1 (Fig. 4 b) bleibt konstant, nur der Abstand der Mattscheibe (leuchtende Schicht!) zur Kathode K_1 wird größer. Es entspricht dies den tatsächlichen Verhältnissen, wobei zu beachten ist, daß hier bei dieser Messung K_1 der Kathode der sekundären Entladungsstrecke K_2 entspricht. Der experimentell gefundene Schwächungsfaktor war auch in diesem Bereich eine Gerade und kann geschrieben werden: $S(x) = S[1 - b(d - x)]$ mit $b = 0,087$, wobei S gleich der Schwächung der Strahlung der Schicht unmittelbar an der Anode ist und $d - x$ den Abstand der Uviolglasplatte von der Anode A_1 bedeutet. Im Falle der Gasentladung ist x der Abstand der leuchtenden Schicht von K_1 und d der Abstand der Elektroden in F_1 . Für s/V ergibt sich nun folgende Formel:

$$\frac{s}{V} = (i_0 + q) \gamma^* \int_0^d e^{ax} S(1 - b(d - x)) dx,$$

wobei angenommen ist, daß jede Schicht dx der primären Entladungsstrecke $\gamma^* i(x) dx$ Photoelektronen auslöst. Die Ausführung der Integration zeigt, daß γ^* mit γ' bis auf einen Faktor 1,01 bis 1,04 übereinstimmt. Ich kann mich also bei der übrigen Meßgenauigkeit mit den oben angegebenen Schwächungsfaktoren S begnügen (s. Fig. 5).

Eine ähnliche Rechnung kann ich ausführen für das aus der Stromabstandskurve von F_1 berechnete γ . Wie oben erwähnt, gibt ja die Schwächung durch den Raumwinkel als Funktion des Abstandes der leuchtenden Schicht von der

Kathode eine Gerade an in dem Bereich von 0,8 bis 2,0 cm (s. Fig. 5, linke Skala). Stellt man nun mit Hilfe dieser Abhängigkeit den Strom in der primären Entladungsstrecke als Funktion des Abstandes auf, so hat man also von folgender Gleichung auszugehen. ($\bar{\gamma}$ stellt dann das wahre γ dar, $c = 0,157$)

$$i = [i_0 + \bar{\gamma} (i_0 + q) \int_0^d e^{\alpha x} (1 - c x) dx] e^{\alpha d},$$

$$i = i_0 e^{\alpha d} \frac{1}{1 - \frac{\bar{\gamma}}{\alpha^2} \{ (e^{\alpha d} - 1) (\alpha + c) - c \alpha d e^{\alpha d} \}}.$$

Beim Einsetzen bestimmter α - und d -Werte ergeben sich Werte für $\bar{\gamma}/\gamma$ bis zu 1,25. Diese Korrektur wurde also bei Berechnung des γ immer berücksichtigt, und wir nennen es γ .

Es ist auch möglich, daß die Strahlung nicht im Gas, sondern beim Auftreffen der positiven Ionen auf die Kathode ausgelöst wird. In diesem Falle würde das aus dem Sekundärstrom zu berechnende γ'/α etwa um den Faktor 1,5 größer sein. Um diese Frage zu entscheiden, soll die Intensitätsverteilung der Strahlung auf dem Wege von der Kathode zur Anode noch untersucht werden.

Weiter war angenommen, daß durch die elektrischen Felder an den Sperrnetzen $S_1 - S_3$ keine Ladungsträger mehr aus F_1 in die sekundäre Entladungsstrecke F_2 gelangen konnten. Um dies zu beweisen, wurden folgende Messungen gemacht. In F_1 wurde ein konstanter Strom bei konstantem Abstand d unterhalten. Es wurde der Strom s in F_2 gemessen in Abhängigkeit vom Abstand zwischen F_1 und F_2 , indem F_2 in $1/2$ cm-Sprüngen von F_1 weggezogen wurde. Es sei u der Abstand von K_2 zu A_1 . Kommt nur eine Strahlung von F_1 nach F_2 , so muß die Intensität von dem von F_1 ausgesandten Licht entsprechend dem Raumwinkel abnehmen. Den Raumwinkel kann ich nach oben beschriebener Methode bestimmen, mit der gemessenen Raumwinkelkurve muß die Kurve $s = f(u)$ übereinstimmen für gleiche Abstände. Fällt die Kurve $s = f(u)$ steiler ab, so muß sich außer der Abnahme durch den Raumwinkel noch eine zusätzliche Absorption bemerkbar machen, es müssen also, vorausgesetzt, daß nicht die Strahlung im Gas absorbiert wird, Ladungsträger von F_1 in F_2 gelangen, die mit zunehmendem Abstand u nicht mehr nach F_2 gelangen, da ja zwischen A_1 und S_1 kein Feld besteht. Wird aber das Feld zwischen den Hilfsnetzen zu groß, so entstehen zwischen den Hilfsnetzen neue Ladungsträger. Der Abstand der Hilfsnetze von F_2 ist konstant (diese sind an F_2 befestigt). Also muß die Kurve $s = f(u)$ flacher abfallen.

Fig. 6a zeigt die Kurven $s = f(u)$ aufgetragen, als Parameter die Spannung V_S an S_2 , wobei bei den einzelnen Messungen der Strom in F_1 immer gleich groß war. Fig. 6b zeigt die Kurven, wobei die Werte für $u = 4$ gleichgesetzt sind, um die verschiedenen Neigungen der Kurven zueinander zu erkennen. Dazu ist die gemessene Raumwinkelkurve eingetragen. Bei

Fig. 6a zeigt sich, daß s am kleinsten ist bei V_s gleich -30 Volt. Es ist einleuchtend, daß dieser geringste Strom dem nur durch Strahlung hervorgerufenen Strom am nächsten kommt. Mithin ist der Einfluß der herüberkommenden Ladungsträger auf s bei V_s gleich -30 Volt auf ein Minimum gebracht. Das zeigt weiterhin Fig. 6b. Hier kommt die Neigung dieser Kurve der der Raumwinkelmesung am nächsten. Ich nehme danach an, daß bei V_s gleich -30 Volt keine Ladungsträger nach F_2 kommen.

Weiterhin kann aber aus dieser Messung geschlossen werden, daß in diesem Abstandsbereich keine Absorption der Strahlung im Gas vorhanden war.

Nachdem ich auf diese Weise alle durch Messung und Berechnung zugänglichen Fehler eliminiert habe, kann ich γ und γ' bestimmen und ihre Übereinstimmung prüfen.

b) Ergebnisse. Fig. 7 zeigt die gemessenen Primärströme $i = f(d)$,

$E = \text{const}$ für H_2 bei 0,80 Torr für I. $E = 150$ Volt/cm, II. $E = 200$ Volt/cm, III. $E = 250$ Volt/cm. Die Druckangabe entspricht dem reduzierten Druck bei 0°C .

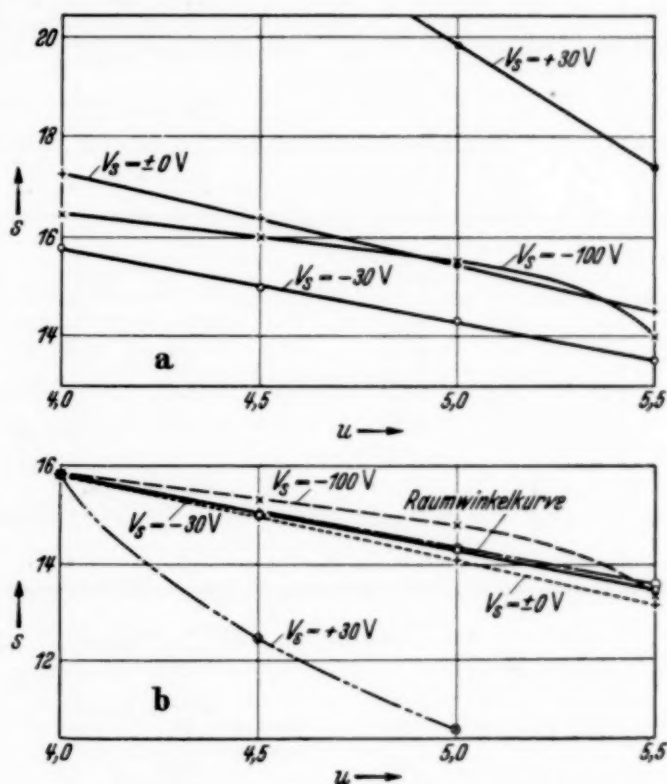


Fig. 6. Die Sekundärströme in Abhängigkeit vom Abstand u der Entladungsstrecken.

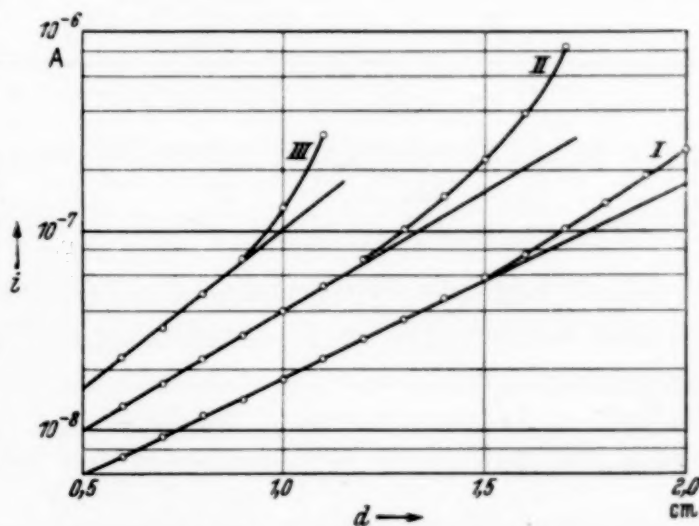


Fig. 7. Charakteristik für $p = 0,80$ Torr.

Tabelle 1 bis 3 geben die Primärströme und die dazugehörigen Sekundärströme s an, sowie die Werte von γ/α und γ'/α . V ist gleich der Verstärkung durch Stoßionisation in der sekundären Entladungsstrecke, d = dem Elektrodenabstand in der primären Entladungsstrecke.

Tabelle 1.

Werte der primären und sekundären Ströme für $E = 150$ Volt/cm.
 $\alpha = 2,2$, $V = 4,1$.

d (cm)	i (10^{-9} Amp.)	s (10^{-11} Amp.)	$\frac{\gamma}{\alpha} \cdot 10^{-3}$	$\frac{\gamma'}{\alpha} \cdot 10^{-3}$
2,0	256	4,6	4,8	2,2
1,9	190	3,3	4,9	2,2
1,8	137	2,4	4,4	2,2
1,7	102	1,8	4,4	2,3

Tabelle 2.

Werte der primären und sekundären Ströme für $E = 200$ Volt/cm.
 $\alpha = 2,7$, $V = 4,1$.

d (cm)	i (10^{-9} Amp.)	s (10^{-11} Amp.)	$\frac{\gamma}{\alpha} \cdot 10^{-3}$	$\frac{\gamma'}{\alpha} \cdot 10^{-3}$
1,7	840	20	7,9	3,1
1,6	392	9	7,3	3,1
1,5	230	5,0	6,5	3,0
1,4	149	3,3	5,3	3,1

Tabelle 3.

Werte der primären und sekundären Ströme für $E = 250$ Volt/cm.
 $\alpha = 3,6$, $V = 4,1$.

d (cm)	i (10^{-9} Amp.)	s (10^{-11} Amp.)	$\frac{\gamma}{\alpha} \cdot 10^{-3}$	$\frac{\gamma'}{\alpha} \cdot 10^{-3}$
1,1	305	23	12,7	10,9
1,0	131	7,8	7,9	8,8

Fig. 8 zeigt die Primärströme $i = f(d)$ für H_2 bei 7,1 Torr I. bei $E = 350$ Volt/cm, II. bei $E = 400$ Volt/cm. Tabelle 5 und 6 geben die dazugehörigen Werte.

Tabelle 4.

Werte der primären und sekundären Ströme für $E = 350$ Volt/cm.
 $\alpha = 2,5$, $V = 12,5$.

d (cm)	$i \cdot 10^{-9}$ Amp.	$s \cdot 10^{-11}$ Amp.	$\frac{\gamma}{\alpha} \cdot 10^{-3}$	$\frac{\gamma'}{\alpha} \cdot 10^{-3}$
1,8	830	41,2	3,9	2,1
1,7	550	27,2	3,4	2,2
1,6	395	19,2	3,3	2,1
1,5	288	13,7	3,0	2,1

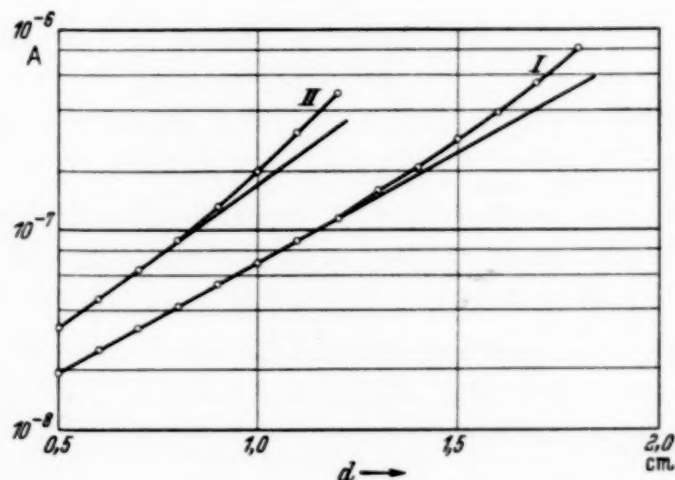
Tabelle 5.

Werte der primären und sekundären Ströme für $E = 400$ Volt/cm.
 $\alpha = 3,3$. $V = 12,5$.

d (cm)	$i \cdot 10^{-9}$ Amp.	$s \cdot 10^{-11}$ Amp.	$\frac{\gamma}{\alpha} \cdot 10^{-3}$	$\frac{\gamma'}{\alpha} \cdot 10^{-3}$
1,2	490	22	6,0	2,1
1,1	310	15	5,1	2,2
1,0	200	10	4,0	2,2

Die in den oben mitgeteilten Tabellen angeführten Werte sind das Resultat einer großen Zahl von Messungen.

Es ist für die Messungen in beiden Druckbereichen zu bemerken, 1. daß s proportional mit i zunimmt und 2. daß bereits im linearen Teil der Kurve

Fig. 8. Charakteristik für $p = 7,1$ Torr.

$i = f(d)$ ein i proportionaler Sekundärstrom gemessen werden konnte (s. Fig. 9).

Bei den Messungen zeigten sich verschiedene Schwierigkeiten. Der Anfangsstrom durch das von außen kommende UV-Licht änderte sich bei hohen Stromdichten. Es liegt dies wahrscheinlich an der Veränderung der Austrittsarbeit an der Kathodenoberfläche bei vermehrtem Ionenaufprall, hervorgerufen vermutlich durch Bildung einer Hydridschicht¹⁾. Daß eine Veränderung vorhanden war, konnte auf folgende Weise bestimmt werden. Die Messungen $i = f(d)$ wurden allgemein ausgeführt von kleineren nach größeren d , also von kleinen i nach großen i . Wurde dann der Abstand wieder verkleinert auf den Abstand zu Beginn der Messung, immer bei konstanter Feldstärke, so zeigte sich für den Strom bei kleinem d eine Zu-

¹⁾ R. Suhrmann, ZS. f. Elektrochem. 1929. Bunsen-Vortrag.

nahme bis zu maximal 10 %. Im allgemeinen war jedoch die Zunahme geringer.

Es wurde versucht, diesen Fehler zu beseitigen, in dem eine Glimmentladung in Wasserstoff vorher in beiden Entladungsstrecken unterhalten wurde, um die Elektroden mit Wasserstoff zu sättigen. Nach dem Glimmen stieg das i_0 bis auf das Vierfache. Da aber in diesem Falle die Ergebnisse bezüglich α und γ stark schwankten und trotz vieler Versuche die Ver-

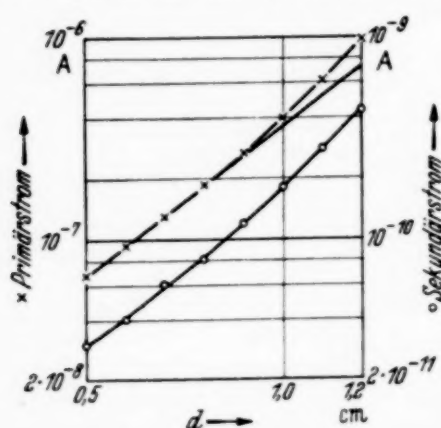


Fig. 9. Nachweis der Proportionalität zwischen dem Primär- und dem Sekundärstrom.

hältnisse nicht geklärt werden konnten, erwies es sich vorteilhafter, nicht zu glimmen und eine gewisse Wanderung des i_0 in Kauf zu nehmen.

Um sicherzustellen, daß die Raumladung für das γ/α keine Rolle spielt, wurde i_0 durch Schwächung des von außen eingestrahlt UV-Lichtes auf $1/1000$ verringert. Es ergaben sich hierbei die gleichen γ/α -Werte. γ'/α -Werte konnten hierbei nicht gemessen werden, da die Ströme in der Sekundärentladungsstrecke

zu klein waren. Daß in dem hier untersuchten Gebiet die Raumladung keine Rolle spielen kann, geht auch aus den Betrachtungen von Rogowski¹⁾ hervor, da die α/p -Werte in dem geraden Teil der Kurve $\alpha/p = f(E/p)$ liegen.

Zu den Fehlergrenzen bei den angegebenen Messungen ist folgendes zu sagen.

Der Fehler des γ/α hängt ab 1. von der Genauigkeit des α . Je mehr Punkte ich auf dem geraden Teil der Stromkurve habe, um so genauer kann ich α bestimmen und umgekehrt. Der Fehler des γ/α hängt von dem Fehler des α nach folgender Beziehung ab: $\Delta \frac{\gamma}{\alpha} \approx \Delta \alpha \cdot \frac{d}{e^{\alpha d}}$. Man sieht, je größer das $e^{\alpha d}$ wird, um so genauer wird γ/α . Da ja nun bei den verschiedenen Meßreihen verschiedene $e^{\alpha d}$ -Bereiche in Frage kommen, läßt sich allgemein eine Fehlergrenze nicht definieren. Das α konnte zwischen 2 bis 5 % genau gemessen werden. Die Fehler für das γ/α schwanken danach von 10 bis 40 %.

Der Fehler des γ/α hängt 2. ab von der Konstanz des i_0 (s. S. 535). Die Abhängigkeit lautet $\Delta \frac{\gamma}{\alpha} \approx \Delta i_0 \cdot \frac{1}{i}$. Auch hier wird der Fehler von γ/α

¹⁾ W. Rogowski, ZS. f. Phys. **100**, 1, 1936.

nach größeren Strömen zu geringer. Dagegen nimmt der Fehler des i_0 selbst zu. Es kann bei einem Fehler von i_0 bis zu 5 % ein Fehler des γ/α bis zu 25 % angenommen werden.

Der Fehler für γ'/α ist gering. Er beträgt in der Bestimmung von S höchstens 4 %, für die Verstärkung von s_0 kann ich ihn mit 4 % angeben. Der Gesamtfehler übersteigt also nicht 8 %.

Ein Vergleich mit den hier gemessenen Werten mit denen von Ayres¹⁾ zeigt, daß die α/p -Werte innerhalb der Fehlergrenzen übereinstimmen. In den γ/p -Werten bzw. β/p -Werten ergibt sich eine Differenz bis zu einer Größenordnung. Eine ähnliche Differenz für β/p -Werte für Stickstoff mit denjenigen, die Ayres gemessen hat, hat Posin²⁾ gefunden.

Zusammengefaßt zeigt sich bei den ausgeführten Messungen, daß eine ultraviolette Strahlung bei einer Townsend-Entladung vorhanden ist, und zwar bereits im linearen Teil der Stromabstandskurve. Es zeigt sich eine genaue Proportionalität der emittierten Strahlung zum primären Strom bzw. zur Zahl der primär ausgelösten Lawinen, woraus die Annahme zu der Gleichung (4) bestätigt wird. Im einzelnen ergibt sich eine Übereinstimmung der berechneten γ/α zu den gemessenen γ'/α von 50 bis 100 %. Man kann daraus entnehmen, daß die Zahl der durch Photoeffekt gebildeten Nachlieferungselektronen mit der zur Aufrechterhaltung der Entladung notwendigen Menge von Nachlieferungselektronen vergleichbar ist.

Um die Natur der Strahlung auf Grund ihrer Absorbierbarkeit zu untersuchen, wurde zwischen die Entladungsstrecken, also zwischen A_1 und A_2 , eine Zelluloidscheibe gebracht, in die eine große Zahl von Löchern von 4 mm Durchmesser gestanzt waren. Diese Löcher waren mit einer Zellonfolie überzogen. Die Häutchen ergaben zweimal übereinander gelegt strohgelbe Interferenzfarbe im auffallenden weißen Licht, also eine Dicke von ungefähr $7,5 \cdot 10^{-6}$ cm. Beim Dazwischenbringen der Folie konnte ein Sekundärstrom nicht mehr gemessen werden, d. h. die Strahlung wird absorbiert. Durch 1,6 mm dicke Platten aus sehr reinem Lithiumfluorid wird die Strahlung auf 1 % geschwächt.

Ein Vergleich mit der Arbeit von Raether (l. c.) zeigt, daß die von ihm mit der Nebelkammer nachgewiesene Strahlung einer Funkenstrecke in Wasserstoff mit der hier festgestellten Strahlung zum Teil identisch ist. Er gibt den Wellenlängenbereich der bei ihm auftretenden Strahlung mit 800 bis 1000 Å an. Der Absorptionskoeffizient für Zelluloid beträgt hierfür $\sim 10^6 \text{ cm}^{-1}$. Nehmen wir die gleiche Strahlung in

¹⁾ T. L. R. Ayres, Phil. Mag. **45**, 353, 1923. — ²⁾ D. Q. Posin, Phys. Rev. **50**, 650, 1936.

unseren Versuchen an, so ergibt sich in der oben beschriebenen Versuchsanordnung bei der verwendeten Zelluloidfolie von $7,5 \cdot 10^{-6}$ cm Dicke ein Absinken der Intensität auf $1/2000$. Damit ist in meiner Apparatur ein Sekundärstrom nicht mehr meßbar, was mit dem Experiment übereinstimmt. In gleicher Weise können die Versuche mit LiF gedeutet werden, da nach Mitteilung von Raether für die gasionisierende Strahlung bereits Platten von 0,03 cm Dicke aus sehr reinem LiF undurchlässig sind. Es bedeutet dies, daß bereits in der unselbständigen Entladung die von Raether für die fortgeschrittene Entladung („Vorentladungskanal“) nachgewiesene Strahlung vorhanden ist. Da γ/α die Zahl der Photoelektronen pro ionisierenden Stoß bedeutet und nach Kenty¹⁾ die photoelektrische Ausbeute in diesem Wellenlängenbereich etwa $1 \cdot 10^{-2}$ beträgt, so heißt dies, daß pro ionisierenden Stoß ungefähr ein kurzwelliges Quant angeregt wird.

Herrn Dozent Dr. Raether, der die Anregung zu dieser Arbeit gab, danke ich für das ständige Interesse und wertvolle Ratschläge. Dem Vorstand des Physikalischen Instituts, Herrn Prof. Dr. H. Kulenkampff, danke ich für die Bereitstellung von Institutsmitteln. Weiter habe ich zu danken der Studiengesellschaft für elektrische Beleuchtung für Überlassung einer Hg-Normallampe und von Eisenwasserstoffwiderständen. Der Firma Schott & Gen. danke ich für eine Uviolglasscheibe, der Firma Carl Zeiss für die leihweise Überlassung von vier Lithiumfluoridplatten und der Helmholtz-Gesellschaft für die Bereitstellung von Mitteln für ein Einfadenelektrometer und für eine Hochspannungsbatterie.

Jena, Physikalisches Institut, Mai 1939.

¹⁾ C. Kenty, Phys. Rev. **44**, 891, 1933.

Über neue Resonanzstellen im Absorptionsspektrum dünner Metallschichten.

Von H. Wolter in Kiel.

Mit 3 Abbildungen. (Eingegangen am 22. Juni 1939.)

Am Beispiel dünner Gold- und Silberschichten wird gezeigt, daß die optischen Anomalien von keiner Theorie erklärt werden können, die eine Änderung der Anzahl und der mittleren freien Weglänge der freien Elektronen als entscheidenden Grund ansieht. Es wird demgegenüber nachgewiesen, daß — vom Standpunkt der von W. Planck¹⁾ und anderen²⁾ als Ausgang gewählten Dispersionsgleichung betrachtet — dünne Metallschichten im Gegensatz zu massivem Metall gebundene Elektronen mit Eigenfrequenzen im langwelligen Teil des Sichtbaren und im Ultrarot besitzen. Die Zahl der an diesen neuen Eigenfrequenzen beteiligten Elektronen pro Atom wird für Goldschichten berechnet. Den Weg hierzu gibt eine Betrachtung der Dispersion von $2nk\lambda$.

1. Das Auftreten von Resonanzstellen bei dünnen Metallschichten. Zur Erklärung der optischen Anomalien dünner Metallfilme sind u. a. zwei Theorien entwickelt worden:

a) Die von Planck¹⁾ unter der Annahme, daß die mittlere freie Weglänge der „freien Elektronen“ mit abnehmender Schichtdicke geringer würde;

b) die Theorie der Gaseinsaugung von Kindinger und Koller²⁾, nach der außer dem Planckschen Effekt eine Änderung der Anzahl der freien Elektronen und ihrer mittleren freien Weglänge durch Gaseinsaugung die entscheidende Erklärung sein sollte.

Die beiden Methoden geben den Verlauf der Größe $2nk$ mit der Schichtdicke befriedigend wieder, erfordern aber zur Erzeugung der Übereinstimmung mit den Beobachtungen bei einer und derselben Schicht für jede Wellenlänge neue Konstanten. Davon überzeugt man sich u. a. leicht an Hand der Messungen von Goos³⁾ an Au und Ag. Es stellt sich dabei heraus, daß keine Theorie ausreichen kann, die eine Änderung der mittleren freien Weglänge und der Anzahl der freien Elektronen als den entscheidenden Grund des anomalen Verhaltens dünnster Schichten ansieht. Es ist nämlich nach der Dispersionstheorie

$$\frac{\Delta 2nk \cdot \lambda}{\Delta \lambda} = 2 \cdot C \cdot \lambda' \cdot \lambda^3 \cdot \frac{\lambda^2 + 2 \cdot \lambda'^2}{(\lambda^2 + \lambda'^2)^2} + \frac{\Delta}{\Delta \lambda} \sum_i \frac{C_i \frac{1}{\lambda_i}}{\left(\frac{1}{\lambda_i^3} - \frac{1}{\lambda^3}\right)^2 + \frac{1}{\lambda^2} \cdot \frac{1}{\lambda_i^3}} \quad (1)$$

¹⁾ W. Planck, Phys. ZS. **15**, 563, 1914. — ²⁾ M. Kindinger u. K. Koller, ZS. f. Phys. **110**, 237, 1938. — ³⁾ F. Goos, ebenda **100**, 95, 1936; **106**, 606, 1937.

mit

$$C = \frac{N \cdot e^2}{\pi \cdot m \cdot c^2};$$

N bedeutet die Anzahl der freien Elektronen pro cm^3 ; λ' ist proportional der mittleren freien Weglänge der freien Elektronen. Betrachten wir die Verhältnisse im Ultrarot und im langwelligen Teil des Sichtbaren! Dort ist

$$\frac{1}{\lambda^2} \ll \frac{1}{\lambda_i^2},$$

wenn die Eigenfrequenzen wie im massiven Metall im Ultraviolett liegen. Dann ist in unserem Spektralbereich die im zweiten Summanden der Gleichung (1) auftretende Summe \sum_i bereits konstant und

$$\frac{\Delta \sum_i}{\Delta \lambda} \approx 0, \quad (2)$$

wie bei den oben genannten Theorien auch stets angenommen wurde. Nun unterscheiden sich dicke und dünne Schichten (Fig. 1!) vorwiegend dadurch, daß im Ultrarot die Größe $2nk\lambda$ für Schichten mit etwa $d > 7 \text{ m}\mu$ bei wachsender Wellenlänge wächst, also

$$\frac{\Delta 2nk \cdot \lambda}{\Delta \lambda} > 0$$

ist, für dünnere aber $2nk\lambda$ bei wachsender Wellenlänge abnimmt, also für solche Schichten

$$\frac{\Delta 2nk \cdot \lambda}{\Delta \lambda} < 0 \quad (3)$$

ist ¹⁾. Nun ist aber die rechte Seite der Gleichung (1) nur positiver Werte fähig, was auch über C und λ' , d. h. Elektronenanzahl und mittlere freie Weglänge angenommen werden mag. Damit ist gezeigt, daß jene Theorien gerade den entscheidenden Unterschied zwischen dünnen Schichten und massivem Metall nicht erklären können.

Die Gleichung (1) ist im Ultrarot für dünnste Schichten nur unter der Annahme zu befriedigen, daß der Anteil der gebundenen Elektronen nicht vernachlässigt werden kann. Die ultravioletten Eigenfrequenzen reichen nun aber mit ihrer Wirksamkeit bestimmt nicht so weit. Es bleibt nur der Schluß, daß bei dünnsten Schichten neue Eigenfrequenzen im langwelligeren Teil des Spektrums auftreten müssen. Zeichnet man den spek-

¹⁾ Das zeigen die Messungen von Goos an Ag und Au, ZS. f. Phys. **100**, 95, 1936 u. **106**, 606, 1937. Siehe auch Fig. 8 in H. Wolter, ebenda **105**, 269, 1937.

tralen Verlauf der Größe $2nk\lambda$ für Goldschichten nach Messungen von Goos¹⁾ auf, so erhält man die Fig. 1. Die vermuteten Eigenfrequenzen springen geradezu ins Auge, besonders bei der dünnsten Schicht mit $d = 1,04 \text{ m}\mu$ und einer Eigenschwingung bei etwa $\lambda_0 = 600 \text{ m}\mu$. Offenbar wandert bei wachsender Schichtdicke die Resonanzstelle nach dem Ultrarot zu und scheint bei $d = 27,7 \text{ m}\mu$ schon so weit entfernt zu sein, daß diese

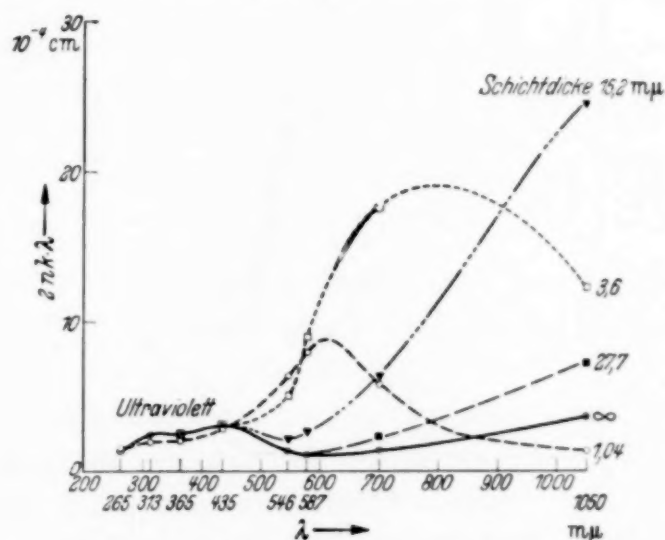


Fig. 1. Dispersion der Größe $2nk \cdot \lambda$ für dünne Goldschichten (nach Intensitätsmessungen von Goos).

Resonanz in unserem Spektralbereich nur noch durch ein deutliches Anheben der Kurve im Ultrarot gegenüber der für massives Metall angezeigt wird.

2. Auswertung zur Berechnung atomarer Konstanten dünner Goldschichten.

Da für allerdünnste Schichten weder eine merkliche elektrische Leitfähigkeit besteht, noch $2nk\lambda$ im Ultrarot eine zu beachtende Größe hat, wollen wir jetzt die sogenannten völlig freien Elektronen in der Dispersionsgleichung zunächst als unwesentlich ansehen und annehmen, daß außer den immer schon bekannten gebundenen Elektronen mit ultravioletten Eigenfrequenzen noch eine Art von Elektronen mit der Resonanzwellenlänge λ_0 existiert. Wegen der einfacheren Schreibweise soll statt der Wellenlänge die Wellenzahl ν und eine entsprechende Dämpfungskonstante eingeführt werden:

$$2nk \cdot \lambda = \frac{C_0 \cdot \nu'_0}{(\nu^2 - \nu_0^2)^2 + \nu^2 \cdot \nu_0'^2} + \sum_i \frac{C_i \nu'_i}{(\nu_i^2 - \nu^2)^2 + \nu^2 \cdot \nu_i'^2} \quad (4)$$

mit

$$\nu = \frac{1}{\lambda}; \quad \nu_0 = \frac{1}{\lambda_0}; \quad \nu'_0 = \frac{1}{\lambda'_0} \quad \text{usw.}$$

¹⁾ F. Goos, ZS. f. Phys. **106**, 606, 1937.

Nach der älteren Auffassung ist $\nu_0 = 0$. (Setzt man das in die Gleichung ein, so erhält man die übliche Dispersionsgleichung mit ihrem Anteil der freien Elektronen.) Der zweite Summand ist im langwelligen Teil des Spektrums als konstant anzusetzen und ist dort jedenfalls klein, wie Fig. 1

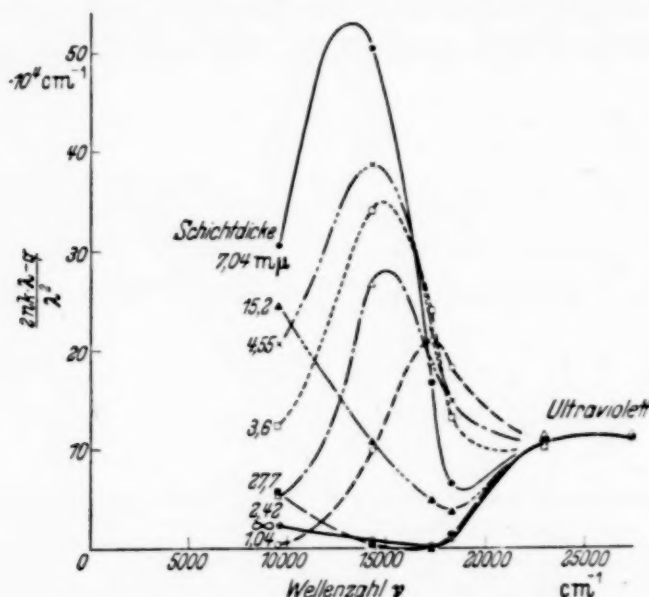


Fig. 2. Absorptionsspektren dünner Goldschichten (nach Intensitätsmessungen von Goos).

zeigt, gegenüber dem ersten Summanden. Im Gelb bis Ultrarot kann man nach der Fig. 1 diesen zweiten Summanden etwa gleich

$$q = 10^{-4} \text{ cm}$$

setzen. Demgemäß zeigt Fig. 2 die Größe

$$\frac{2nk\lambda - q}{\lambda^2} = \frac{C_0 \cdot \nu'_0 \cdot \nu^2}{(\nu^2 - \nu_0^2) + \nu^2 \cdot \nu_0'^2}. \quad (5)$$

Die Multiplikation der Gleichung mit ν^2 war praktisch, da gerade für die rechts stehende Funktion die folgenden übersichtlichen Verhältnisse gelten, wie leicht einzusehen:

Abszisse des Maximums $\nu_{\max} = \nu_0$,

Ordinate des Maximums $\left(\frac{2nk \cdot \lambda - q}{\lambda^2}\right)_{\max} = C \cdot \frac{1}{\nu'_0} = C \cdot \lambda'_0$,

Halbwertsbreite $= \nu'_0$.

Daher ist auch leicht die wichtige Größe C_0 als das Produkt der beiden letzten zu berechnen, und schließlich daraus die Zahl der an dieser Resonanz beteiligten Elektronen pro cm^3

$$N_0 = \frac{C_0 \cdot \pi \cdot m \cdot c^2}{e^2}.$$

Daraus war die Zahl der an der Resonanz beteiligten Elektronen pro Atom z zu berechnen. Diese durch Ausmessen der Resonanzkurven in Fig. 2 gewonnenen atomaren Konstanten für dünne Goldschichten sind in Tabelle 1 zusammengestellt.

Tabelle 1. Atomare Konstanten dünner Goldschichten.

d m μ	ν_0	$C_0 \cdot \frac{1}{\nu_0}$	ν'_0	C_0	N_0	z
1,04	17 300 cm $^{-1}$	$21 \cdot 10^4$ cm $^{-1}$	5300 cm $^{-1}$	$11,1 \cdot 10^8$ cm $^{-2}$	$1,24 \cdot 10^{22}$ cm $^{-3}$	0,208
2,42	15 100	28	5600	15,7	1,76	0,295
3,6	14 900	35	6600	23	2,58	0,433
4,55	14 200	38,6	8400	32,5	3,64	0,61
7,04	13 000	53	7400	39	4,4	0,74

Die Werte für z sind in Fig. 3 eingetragen. Eine Art Sättigung deutet sich an; die Zahl der Elektronen pro Atom führt bei Übergang zu dickeren Schichten in die Gegend 1. Das würde einem Valenzelektron entsprechen. Ob die Kurve über 1 noch hinausführt, und wie sich der Verlauf überhaupt gestaltet, kann erst untersucht werden, wenn weitergehende Messungen im Ultrarot vorliegen.

Natürlich kann man nicht hoffen, daß z eine reine Funktion der Schichtdicke sei. Das ist auch nicht für die anderen atomaren Konstanten zu erwarten. Sehr viele Beobachtungen haben immer wieder gezeigt, daß optische Daten nicht allein eine Funktion der Schichtdicke, sondern auch der ganzen Geschichte einer Metallschicht sind. Eine graphische Darstellung mit der Schichtdicke als Abszisse kann daher bislang immer nur den Charakter einer groben Übersicht haben. Dagegen kann man für eine jede Schicht die Größen

$$z, \nu_0, \nu'_0$$

als charakteristisch ansehen.

Auf andere Metalle soll das hier entwickelte Verfahren später Anwendung finden. Heute soll nur noch darauf hingewiesen werden, daß schon die Fig. 8 einer früheren Arbeit ¹⁾ für Silber solche Resonanzstellen zeigt; diese sind dort nicht ganz so deutlich, weil eine Wellenlänge $\lambda = 700$ m μ damals nicht zur Messung herangezogen war.

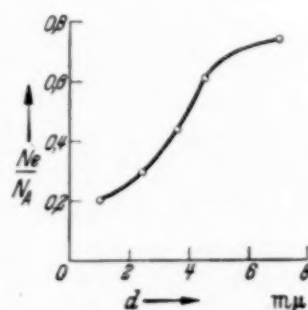


Fig. 3. Zahl der an der langwelligen Resonanz beteiligten Elektronen pro Atom in Abhängigkeit von der Schichtdicke (für dünne Goldschichten).

¹⁾ H. Wolter, ZS. f. Phys. **105**, 304, 1937.

Die von Goos für Silber¹⁾ mitgeteilten Kurven, die nk in Abhängigkeit von der Schichtdicke zeigen, sind aus der Theorie verschieblicher Resonanzstellen leicht zu erklären. Nicht die Änderung von Anzahl der freien Elektronen oder ihrer freien Weglänge allein sind entscheidend für das Auftreten der Maxima auch in jenen Kurven. Die Kurve für $\lambda = 1050 \text{ m}\mu$ hat bei $d = 12 \text{ m}\mu$ ein Maximum, weil Schichten dieser Dicke ihr Resonanzmaximum eben gerade bei dieser Wellenlänge $1050 \text{ m}\mu$ haben, während dickere und dünnere Schichten das ihre bei anderen Wellenlängen haben und bei der betrachteten Wellenlänge deshalb kleinere Werte für nk liefern. Die Kurve für $\lambda = 578 \text{ m}\mu$ hat bei $d = 6 \text{ m}\mu$ ihr Maximum, weil $578 \text{ m}\mu$ gerade die Resonanzwellenlänge dieser Schichten ist. Die Goosschen Kurven für $\lambda \leq 435 \text{ m}\mu$ haben kein Maximum mehr, weil offenbar die Resonanzstelle niemals so weit in den kurzwelligen Teil des Spektrums rückt.

Auch andere Beobachtungen werden durch die Theorie verschieblicher Resonanzstellen, wie sie durch Gleichung (4) charakterisiert ist, einfach erklärt. So z. B. die merkwürdigen Alterungserscheinungen der Schichten im Vakuum, die Jagersberger und Schmid²⁾ beobachtet haben, und die völlig verschiedene Änderung der Durchlässigkeit für dünnste und mittlere Schichten (Grenze etwa bei $d = 5 \text{ m}\mu$) während der Alterung zeigten. Sie erklären sich aus einer Verschiebung der Resonanzstellen durch Strukturänderung. Genauere Aussagen hierüber kann man aber erst machen, wenn die an sich schönen Untersuchungen von Jagersberger und Schmid unter noch definierteren Verhältnissen angestellt werden. Messung von mindestens I_d (und möglichst auch I_r') für einige Wellenlängen im Sichtbaren und Ultrarot sind nötig, damit die entscheidende Größe nk in ihrem spektralen Verlauf berechnet werden kann. Davon allein ist Klärung der Angelegenheit zu hoffen.

3. *Über die Richtung der Untersuchungen zur Optik dünner Metallfilme.* In zweierlei Hinsicht scheinen manche Untersuchungen zur Optik dünner Metallfilme nicht in der richtigen Richtung angesetzt zu sein.

1. Der Verlauf der optischen Konstanten mit der Schichtdicke ist sehr ausführlich untersucht worden, während doch längst bekannt war, daß die optischen Größen überhaupt keine reine Funktion der Schichtdicke sind. Demgegenüber ist der spektrale Verlauf viel zu selten betrachtet worden.

2. Wenn aber der spektrale Verlauf untersucht wurde, so sind Intensitäten oder n und k selber, oder schließlich sehr willkürlich definierte Größen wie Smakulas³⁾ molare Absorptionskonstante herangezogen worden. Daraus kann man wenig schließen. Nach allen Theorien, die zu einer Deutung der Beobachtungen dienlich erscheinen, der Maxwellschen,

¹⁾ F. Goos, ZS. f. Phys. **100**, 109, 1936. — ²⁾ A. Jagersberger u. F. Schmid, ebenda **89**, 557, 1934. — ³⁾ A. Smakula, Phys. ZS. **34**, 788, 1933; ZS. f. Phys. **86**, 185, 1933; **88**, 114, 1934. Trotz der unzulänglichen Mittel hat Smakula damals schon vermutet, wenn auch nicht bindend nachgewiesen, daß bei dünnen Schichten die freien Elektronen gebunden werden, und ihre Bindung um so fester wird, je dünner die Schicht ist.

der Dispersionstheorie und der Quantentheorie, ist vor allem die Größe $2nk$ entscheidend, In der Quantentheorie z. B. hängt sie am unmittelbarsten mit den Übergangswahrscheinlichkeiten zusammen.

Obwohl also eine Untersuchung des spektralen Verlaufs von $2nk$ am meisten Aussicht auf Erfolg versprach, ist gerade sie nie geschehen, abgesehen von der Fig. 8 einer früheren Arbeit ¹⁾. Glücklicherweise läßt nun gerade diese Größe sich aus Intensitäten für die interessantesten dünnsten Schichten sehr viel leichter und vor allem ganz wesentlich genauer als etwa n und k selber berechnen. Von den in der früheren Arbeit auf S. 296 gegebenen Formeln für $nk d$ ist übrigens die Gleichung (23) am meisten zu empfehlen, da sich in ihr die Meßfehler bei weitem am wenigsten auswirken. Auf die gewaltige Auswirkung der Meßfehler für $n^2 - k^2$ bei dünnsten Schichten und die in diesem Punkte wohl etwas optimistische Auffassung von Goos und David soll vielleicht später bei Gelegenheit eingegangen werden.

Stellt man übrigens für die hier in Fig. 1 erfaßten Goldschichten die Größe $n^2 - k^2 - 1$ in Abhängigkeit von der Wellenzahl dar, so zeigt sich Übereinstimmung mit der Theorie verschieblicher Resonanzstellen. In der Nähe der Eigenfrequenz wechselt $n^2 - k^2 - 1$ das Vorzeichen, wie nach der Dispersionstheorie auch erwartet werden muß. Da aus diesen Kurven aber die atomaren Konstanten viel schwerer, wegen der Unsicherheit aller Angaben über $n^2 - k^2$ aus Intensitätsmessungen bei dünnsten Schichten, aber auch nur viel ungenauer berechnet werden können, soll auf eine Wiedergabe hier verzichtet werden.

Die hier vorgelegte Erfassung der Anomalien durch Eigenfrequenzen ist nicht als *Erklärungsversuch* gedacht, sondern als eine zunächst nur formale, besonders einfache *Beschreibung* der Anomalien. Ihr Wert wird nur darin gesehen, daß der optische Unterschied einer Metallschicht vom massiven Metall durch Angabe der drei Zahlen z , ν_0 , ν'_0 registriert werden kann. Die von W. Planck und Kindinger und Koller benutzte Dispersionsgleichung, die auch dieser Arbeit zugrunde liegt, kann für eine *Erklärung* m. E. überhaupt nicht ausreichen. Diese Frage wird in einer späteren Mitteilung betrachtet werden.

Kiel-Wellendorf, Staatl. Oberschule.

¹⁾ ZS. f. Phys. **105**, 304, 1937.

Über die „Reichweitengruppen“ der natürlichen H-Strahlen.

Von Th. Sexl und P. Urban in Wien.

Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 22. Juni 1939.)

Eine Diskussion der bisherigen Streuversuche von α -Teilchen in Wasserstoff zeigt ihre vollständige Darstellbarkeit durch die Guth-Sexlsche Streutheorie; vom Standpunkt der Theorie wären weitere ausführliche Streuversuche erwünscht.

Bekanntlich konnte Rutherford¹⁾ unter Zugrundelegung der Newtonschen Gleichungen der Mechanik seine berühmte quantitative Theorie der Streuung von α -Teilchen an Atomkernen entwickeln, die durch spätere Versuche²⁾ in allen Einzelheiten bestätigt wurde. Vom Standpunkt der Wellenmechanik wurde das gleiche Problem erstmalig von Gordon³⁾ behandelt. Auch die Wellenmechanik lieferte *exakt* die Rutherfordsche Streuformel. Allerdings sind wellenmechanische und klassische Streuformel, wie der Verfolg der wellenmechanischen Ableitung lehrt (Verwendung asymptotischer Näherungen!), strenge nur solange äquivalent als die Beobachtung der gestreuten Teilchen auf Gebiete beschränkt wird, deren Entfernung vom Kern groß ist gegenüber der Wellenlänge der α -Teilchen. In Entfernungen von der Größenordnung besagter Wellenlänge hingegen treten Interferenzen zwischen einfallender und gestreuter Welle auf, die eine exakte Unterscheidung zwischen einfallenden und gestreuten Teilchen illusorisch machen. Auch besteht bekanntlich ein prinzipieller Unterschied hinsichtlich der klassischen und quantenmechanischen Auffassung insofern, als man wohl in der klassischen Theorie den kleinsten Abstand vom Kern eines mit der Geschwindigkeit v bewegten α -Teilchens angeben kann, während in der Quantentheorie die gleichzeitige Bestimmung des kürzesten Kernabstandes und der Geschwindigkeit v nicht möglich ist.

Klassische und quantenmechanische Herleitung des Rutherfordschen Streugesetzes, setzten die strenge Gültigkeit des Coulombschen Elementargesetzes auch für sehr kleine Abstände von der als punktförmig angenommenen Ladung des Kernes voraus. Die experimentelle Bestätigung

¹⁾ E. Rutherford, Phil. Mag. (6) **21**, 669, 1911. — ²⁾ H. Geiger u. E. Marsden, ebenda (6) **25**, 604, 1913; J. Chadwick, ebenda (6) **40**, 743, 1920. — ³⁾ W. Gordon, ZS. f. Phys. **48**, 180, 1928; N. F. Mott, Proc. Roy. Soc. London (A) **118**, 541, 1928; G. Temple, ebenda **121**, 673, 1928; Th. Sexl, ZS. f. Phys. **82**, 650, 1933.

der unter dieser Voraussetzung abgeleiteten Formeln für die Streuung an schweren Kernen zeigt, daß diese Voraussetzung jedenfalls für Kerne höherer Ordnungszahl bei den in Betracht kommenden Geschwindigkeiten erfüllt ist. Andererseits zeigten sich bei den gleichen Geschwindigkeiten, wenn Kerne niedriger Ordnungszahl als Streumaterial herangezogen wurden, Abweichungen, die unter dem Namen einer anomalen Streuung zusammengefaßt wurden. Für die weitere Erforschung der Kernstruktur war es nun von fundamentaler Bedeutung, gerade solche experimentellen Bedingungen zu realisieren, bei denen die Abweichungen vom Coulombschen Gesetz, die man zur Deutung der anomalen Streuung annehmen mußte, deutlich hervortreten. Solche Bedingungen sind klassisch gesprochen immer dann vorhanden, wenn das α -Teilchen dem Kern möglichst nahekommen kann, also bei Kernen kleiner Ordnungszahl.

Die niedrigste Ordnungszahl besitzt nun der Wasserstoffkern. Impuls- und Energiesatz, auf die zunächst als punktförmig vorausgesetzten Stoßpartner (α -Teilchen, Proton) angewandt, ergeben, daß die Bewegung in der durch die Anfangs- und Endrichtung des einfallenden α -Teilchens bestimmten Ebene vor sich geht, daß die Geschwindigkeit des unter einem Winkel ϑ gestreuten α -Teilchens nach dem Stoß

$$u_{\alpha} = \frac{v}{m_{\alpha} + M} [m_{\alpha} \cos \vartheta \pm \sqrt{M^2 - m_{\alpha}^2 \sin^2 \vartheta}],$$

die Geschwindigkeit des unter einem Winkel φ in Bewegung versetzten Kerns

$$u_K = 2v \frac{m_{\alpha}}{m_{\alpha} + M} \cos \varphi$$

beträgt. Für Wasserstoff ist nun $m_{\alpha} = 4M$. Daraus folgt, daß die α -Teilchen höchstens um $14^{\circ} 29'$ abgelenkt werden können, da für größere Winkel die Quadratwurzel imaginär würde. Da es gemäß dem doppelten Vorzeichen der Wurzel bei kleineren Winkeln zwei Arten von α -Teilchen gibt, würde man bei kleineren Winkeln als $14^{\circ} 29'$ dreierlei Typen von Teilchen beobachten. Es ist daher experimentell einfacher, nicht die gestreuten α -Teilchen zu beobachten, sondern die bei einem Winkel größer als $14^{\circ} 29'$ allein vorhandenen Protonen.

Einen ganz direkten Beweis für die Gültigkeit des Impuls- und Energiesatzes beim Zusammenstoß zwischen Protonen und α -Teilchen liefern nun die stereoskopischen Wilson-Aufnahmen Blacketts¹⁾. Dagegen zeigte

¹⁾ P. M. S. Blackett, Proc. Roy. Soc. London (A) **103**, 62, 1923; P. M. S. Blackett u. E. P. Hudson, ebenda **117**, 124, 1927.

sich schon bei den ersten orientierenden Versuchen Rutherfords¹⁾, daß die Anzahl der unter einem Winkel φ in Bewegung versetzten Protonen eine wesentlich andere war, als man auf Grund des Coulombschen Gesetzes als Wechselwirkung zwischen α -Teilchen und Proton berechnen würde. Eine Fortführung der Versuche durch Chadwick und Bieler²⁾ bestätigte die letztgenannte Folgerung und führte zu quantitativen Ergebnissen.

Eine theoretische Erklärung dieser in den Jahren 1919 bis 1923 durchgeführten Versuche wurde zunächst auf dem Boden der klassischen Mechanik versucht; sie schlug jedoch fehl³⁾. Eine Deutung der Versuchsergebnisse gelang vielmehr erst durch Heranziehung der Wellenmechanik. Der Gedankengang der von Guth und Sexl⁴⁾ aufgestellten Theorie der anomalen Streuung ist folgender:

Im Koordinatenursprung befindet sich ein ruhender Kern, gegen den in Richtung der positiven x -Achse aus dem negativ Unendlichen her α -Teilchen der Geschwindigkeit v herangeschossen werden. Bedeutet E die Relativenergie und μ die reduzierte Masse, so hat das Problem im Schwerpunktskoordinatensystem drei Freiheitsgrade und die entsprechende Schrödinger-Gleichung lautet in diesem:

$$\Delta \psi + \frac{2\mu}{\hbar^2} (E - V) \psi = 0.$$

Über das Potential V müssen geeignete Annahmen gemacht werden. Die älteren Rechnungen des Problems der anomalen Streuung auf Grund der Newtonschen Mechanik legen es nun nahe, den Biellerschen Potentialansatz heranzuziehen:

$$V = \frac{2e^2 Z}{r} - \frac{\beta}{r^n}.$$

Der durch das Glied β/r^n charakterisierte steile Abfall des Potentials innerhalb des Kerns wird nun aus rechentechnischen Gründen dahin vereinfacht, daß man annimmt, es gelte das Coulomb-Potential bis zu einem Grenzzadius $r = r_0$ und innerhalb desselben sei das Potential konstant $= U$ (abgebrochener Coulomb-Berg).

Es ist nun eine Lösung der Schrödinger-Gleichung zu suchen, die asymptotisch für große Werte der Veränderlichen eine einfallende ebene

¹⁾ E. Rutherford, Phil. Mag. (6) **37**, 537, 1919. — ²⁾ J. Chadwick u. E. S. Bieler, ebenda (6) **42**, 923, 1921. — ³⁾ W. Hardmeier, Helv. Phys. Acta **1**, 193, 1928. — ⁴⁾ E. Guth u. Th. Sexl, ZS. f. Phys. **66**, 557, 1930; Phys. ZS. **32**, 655, 1931; Th. Sexl, ebenda **35**, 119, 1934; ZS. f. Phys. **99**, 751, 1936.

und eine gestreute Kugelwelle darstellt (Randbedingung). An der Unstetigkeitsstelle des Potentials müssen nach dem wellenmechanischen Erhaltungssatz die Lösungen des Innen- und Außenraums samt ihren ersten Differentialquotienten stetig ineinander übergehen.

Die mathematische Durchrechnung ergibt als Lösung des Streuproblems die wohlbekannte Guth-Sexlsche Streuformel:

$$\left| \frac{\psi}{\psi_R} \right|^2 = \left| 1 + i \frac{2}{\kappa} \sin^2 \frac{\vartheta}{2} e^{i \frac{\kappa}{2} \ln \sin^2 \frac{\vartheta}{2}} \sum_{l=0}^{\infty} (2l+1) e^{2i(\sigma_l - \sigma_0)} C_l P_l(\cos \vartheta) \right|^2,$$

nämlich die durch die Rutherfordsche Streuintensität $|\psi_R|^2$ dividierte Streuintensität der α -Teilchen. $\left(\kappa = \frac{4e^2 Z}{\hbar v} = \frac{2\pi r^*}{\lambda} \right)$; r^* klassisch gerechnete kürzeste Entfernung vom Kern, in die das α -Teilchen bei zentralem Stoß gelangen kann, λ de Broglie-Wellenlänge des α -Teilchens; ϑ Streuwinkel im Schwerpunktssystem; $\sigma_l = \arg \Gamma\left(1 + l + i \frac{\kappa}{2}\right)$; C_l Konstanten; P_l l -te Legendresche Kugelfunktion). Da $|C_l + 1|^2$ aus physikalischen Gründen $= 1$ sein muß, kann man auch zweckmäßig statt $C_l = e^{2i\delta_l} - 1$ schreiben, wobei δ_l die charakteristischen Phasenkonstanten des Streuvorgangs bedeuten.

Eine ausführliche numerische Berechnung der Streuung der α -Teilchen in Wasserstoff verdankt man Taylor¹⁾. Beschränkt man sich in der obigen Streuformel auf die nullte Partialwelle $l = 0$, so ist bei vorgegebener Geschwindigkeit der einfallenden α -Teilchen der einzige unbekannte Parameter die Größe C_0 . Man kann daher zunächst für einen speziellen Winkel C_0 rückwärts aus den experimentellen Daten berechnen und dann mit Hilfe dieses C_0 -Wertes die Streuung bei allen anderen Winkeln gewinnen. Die so von Taylor erhaltenen Winkelverteilungskurven sind durchaus mit den experimentellen Kurven im Einklang. Wird jetzt den obigen Ausführungen gemäß ein linear abgebrochenes Coulomb-Feld als Wechselwirkungspotential zwischen α -Teilchen und Proton vorausgesetzt, so ist es möglich, aus den gefundenen C_0 -Werten des Radius und die Tiefe der Kernmulde zu berechnen. Taylor findet so: $U = -9,6 \cdot 10^{-6} \text{ erg} = -6 \cdot 10^6 \text{ e-Volt}$; $r_0 = 4,5 \cdot 10^{-13} \text{ cm}$. Eine graphische Diskussion zeigt überdies, daß für die angegebenen Werte kein virtuelles Niveau existiert, so daß es sich in Einklang mit der aus den angegebenen Daten folgenden Höhe der Bergspitze ($1,06 \cdot 10^{-6} \text{ erg} = 0,66 \cdot 10^6 \text{ e-Volt}$) um eine Überberg- und keine Re-

¹⁾ H. M. Taylor, Proc. Roy. Soc. London (A) **136**, 605, 1932.

sonanzstreuung handelt. Dagegen existiert ein stabiles Niveau bei $-1,28 \cdot 10^{-6} \text{ erg} = -0,8 \cdot 10^6 \text{ e-Volt}$, so daß ein stabiler Kern von der Masse 5, bestehend aus einem α -Teilchen und einem Proton, existenzfähig wäre. Diese letzte Folgerung widerspricht jedoch der Erfahrung, da ein stabiler Kern ${}_3\text{Li}^5$ nicht bekannt ist. Die Frage, ob dies daran liegt, daß man die Resultate der Auswertung der sehr spärlichen Versuchsdaten nicht allzu genau nehmen darf oder ob vielleicht schon hier ein Versagen des einfachen dreidimensional-statischen Modells des Kerns vorliegt und Mehrkörperbetrachtungen einzusetzen hätten, muß man wohl im ersteren Sinne beantworten. Prinzipiell ist ja wohl auch das Problem der Streuung von α -Teilchen an Protonen nach dem Mehrkörpermodell zu behandeln und die Bohrsche Vorstellung von der Bildung eines aus dem α -Teilchen und dem Proton gebildeten instabilen Zwischenkerns heranzuziehen. Doch reicht in dem vorliegenden Falle die verwendete Einkörpermodellnäherung aus, denn 1. handelt es sich, wie die Blackettschen Aufnahmen zeigen, um rein elastische Streuprozesse, d.h. die Wahrscheinlichkeit der unelastischen Streuung ist vernachlässigbar; 2. spielen Zertrümmerungswahrscheinlichkeiten keine Rolle; 3. ist wohl der Spin des Protons von Null verschieden und $= 1/2$, was aber solange keine Rolle spielt, als nur Partialwellen $l = 0$ benutzt zu werden brauchen.

Dies war der Stand des Problems ¹⁾, als in jüngster Zeit Pose und seine Schüler ²⁾ neuerdings Streuversuche von α -Teilchen in Wasserstoff durchführten und scheinbar unerwartete Ergebnisse erhielten. Die von Frank untersuchten Protonen, die von Po- α -Teilchen aus einer Paraffinfolie ausgelöst wurden, zeigten nämlich Andeutungen für Extrema in den Absorptionskurven. Pose und Diebner überprüften und bestätigten diesen Tatbestand und fanden, daß das Spektrum der natürlichen H-Strahlen aus verwaschenen Linien bestand, somit die Absorptionskurven eine Art „Gruppenstruktur“ aufweisen. Volland wiederholte diese Experimente mit möglicher Verfeinerung der Versuchsbedingungen. Zunächst wurde die Energiebilanz überprüft. Da die nach vorwärts ausgelösten Protonen die Geschwindigkeit $u_p = \frac{8}{5} v$ und somit eine Reichweite proportional zu $(\frac{8}{5} v)^3$ besitzen sollten, müßte sich für das Verhältnis der Reichweite von Protonen und α -Teilchen $R_p = (\frac{8}{5})^3 R_\alpha \simeq 4,1 R_\alpha$ ergeben, was tatsächlich innerhalb der Versuchsgenauigkeit erfüllt ist. Die Anzahl der

¹⁾ Dargestellt nach dem Bericht von Th. Sexl, Phys. ZS. **35**, 119, 1934. —

²⁾ E. Frank, ZS. f. Phys. **90**, 764, 1934; H. Pose u. K. Diebner, ebenda **90**, 773, 1934; W. Volland, ebenda **105**, 104, 1937.

unter dem Winkel $\varphi = 0$ in Bewegung versetzten Protonen ergibt sich aber wie bei Rutherford, Chadwick und Bieler als wesentlich größer als man auf Grund des Coulombschen Gesetzes als Wechselwirkung zwischen α -Teilchen und Proton berechnen würde, was aus den beiden ersten Kolonnen der Tabelle 1 ersichtlich ist ¹⁾.

Tabelle 1. Die Streuparameter als Funktionen der Geschwindigkeiten.

$v \cdot 10^{-9} \text{ cm/sec}^{-1}$	$\left \frac{\psi}{\psi_R} \right ^2$	κ	α	κ^2	a_0	a_1
1,2	120	0,737	0,368	0,543	- 0,194	0,1593
1,3	150	0,680	0,340	0,462	- 0,181	0,1468
1,4	200	0,631	0,316	0,399	- 0,170	0,1358
1,5	300	0,589	0,295	0,347	- 0,160	0,1262

Eine quantitative Erklärung der Versuchsergebnisse müßte nun in der oben angegebenen Guth-Sexlschen Streuformel enthalten sein, umso mehr, als das Geschwindigkeitsintervall der α -Teilchen, mit dem Volland experimentiert, in dem Intervall von Chadwick und Bieler enthalten ist. Daß scheinbar eine Gruppenstruktur in den Absorptionskurven der H-Teilchen auftritt, ist einfach dadurch zu erklären, daß die Streuintensität keine monotone Funktion der Geschwindigkeit ist, also Maxima und Minima in der H-Intensität zu erwarten sind. Die weitere von uns versuchte numerische Auswertung der Versuchsergebnisse führte jedoch zu folgender Schwierigkeit. Zunächst lehrte eine numerische Abschätzung der absoluten Streubeträge, daß man sich keinesfalls wie oben bei der Taylorschen Auswertung der Chadwick-Bielerschen Versuchsergebnisse auf die nullte Partialwelle beschränken kann. Vielmehr muß mindestens auch die erste Partialwelle $l = 1$ herangezogen werden ²⁾. Berücksichtigt man nun die Tatsache, daß experimentell die nach vorwärts in Bewegung versetzten Protonen beobachtet werden, was nach der Relation $\varphi = \frac{1}{2}(\pi - \vartheta)$ einer Streuung der α -Teilchen im Schwerpunktssystem um $\vartheta = \pi$ entspricht, und vernachlässigt man alle höheren Partialwellen als $l = 1$, so kann die Streuformel in der leichtverständlichen Form geschrieben werden:

$$\left| \frac{\psi}{\psi_R} \right|^2 = 1 - \frac{4}{\kappa} \Im m(\Sigma) + \frac{4}{\kappa^2} |\Sigma|^2,$$

¹⁾ Es sei darauf hingewiesen, daß die Poseschen und die Chadwick-Bielerschen Streuintensitäten um einen Faktor 10 differieren. — ²⁾ Dies hatte bereits H. Horsley, Phys. Rev. (2) 48, 1, 1935 aus den Versuchen von Pose und Diebner erschlossen.

und es wird

$$\sum = C_0 - 3 e^{2i(\sigma_1 - \sigma_0)} C_1 = (e^{2i\delta_0} - 1) - 3 e^{2i(\sigma_1 - \sigma_0)} (e^{2i\delta_1} - 1)$$

und

$$\begin{aligned} |\sum|^2 = & 20 - 2 \cos 2\delta_0 - 18 \cos 2\delta_1 - 6 \cos [2\delta_0 - 2\delta_1 - 2(\sigma_1 - \sigma_0)] \\ & + 6 \cos [2\delta_0 - 2(\sigma_1 - \sigma_0)] + 6 \cos [2\delta_1 + 2(\sigma_1 - \sigma_0)] \\ & - 6 \cos 2(\sigma_1 - \sigma_0). \end{aligned}$$

Die Berechnung von σ_1 und σ_0 erfolgt mittels der bekannten Formeln

$$\sigma_0 = -0,5772 \alpha + 0,4007 \alpha^3 - 0,2074 \alpha^5 + 0,1440 \alpha^7 - \dots;$$

$$\sigma_1 = \sigma_0 + \arctg \alpha; \quad \alpha = \kappa/2.$$

Tabelle 2. Zusammenhang zwischen den Phasenkonstanten bei verschiedenen Streuintensitäten.

$2\delta_0$	$2\delta_1$		
	$\frac{ \psi ^2}{ \psi_R ^2} = 120$	150	200
0°	82° 36' (266°)	86° 6' (262°)	96° (255°)
10	83 20 (270)	86 36 (267)	96 07' (260)
20	85 28 (275)	89 32 (271)	98 02 (265)
40	91 (282)	94 47 (280)	103 22 (272)
60	97 36 (289)	101 33 (286)	110 40 (278)
90	109 57	114 23	124 14
120	125 8	129 43	141 20
150	141 52	147 33	163 17
180	160 01	168 10 (265)	207
200	173 24	180 (240)	—
210	181 56	220	—
220	192	—	—
230	—	—	—
242	190	—	—
250	148 (199° 33')	179	—
270	114 (213 10)	116 54 (206° 50')	177
290	94 30 (226)	97 52 (222 16)	112 3 (207° 30')
320	83 (245)	86 39 (241 12)	96 53 (230 40)

Entnimmt man nun aus Tabelle 1 die zu den bezüglichen Werten von v gehörigen Werte von $|\psi/\psi_R|^2$ paarweise, so ist in der obigen Streuformel alles bis auf δ_0 und δ_1 bekannt und aus den so entstehenden Gleichungen müßte daher δ_0 und δ_1 zu bestimmen sein. Wie jedoch (aus Tabelle 2 und) aus Fig. 1 zu entnehmen ist, ergeben sich keine Schnittpunkte bei einer graphischen Darstellung, also auch keine Lösungen für die gesuchten Phasenwinkel. Die experimentell aufgenommenen Daten sind nicht ausreichend zu einer vollständigen Bestimmung der in den Formeln auftretenden Größen.

Eine Berechnung des Wechselwirkungspotentials und des Kernradius im Rahmen des dreidimensionalen statischen Modells ist daher nicht möglich; ebenso kann keine Angabe gemacht werden, wieviele scheinbare Gruppen

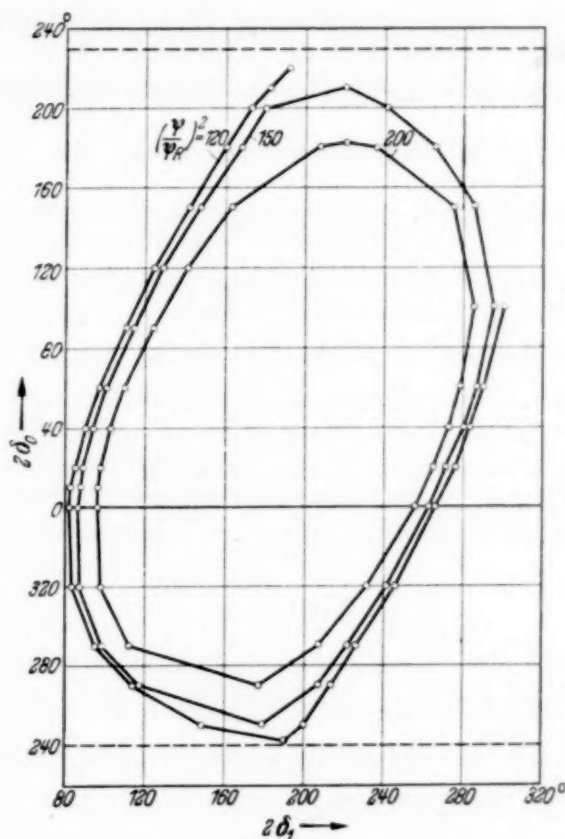


Fig. 1. Graphische Darstellung des Zusammenhanges zwischen den Phasenkonstanten bei verschiedenen Streuintensitäten.

sich in den Absorptionskurven der H -Teilchen zeigen sollten. (Sicherlich wird man mit einem größeren Geschwindigkeitsintervall der α -Teilchen als bisher mehr als zwei Gruppen, d. h. mehr als zwei Minima in der Streuintensität der H -Teilchen erhalten können.) Eine Wiederholung der Versuche mit einem wesentlich größeren Geschwindigkeitsintervall der α -Teilchen scheint daher äußerst wünschenswert.

Wien, Institut für theoretische Physik der Universität.

Leuchtdichte, Gesamtstrahlungsdichte und schwarze Temperatur von Hochstromkohlebögen. (Untersuchungen über Hochstromkohlebögen. II.)

Von W. Finkelburg in Darmstadt.

Mit 9 Abbildungen. (Eingegangen am 22. Juni 1939.)

Einleitung. — Versuchsanordnung und Meßmethode. — Die Leuchtdichtekurven der verschiedenen Hochstromkohlebögen. — Die Messung der Gesamtstrahlungsdichte $\int B_v dv/cm^2$ und ihre Ergebnisse beim Homogenkohlebogen und beim Beck-Bogen. — Gesamtstrahlungsdichte und schwarze Temperatur der Bögen. — Diskussion der Versuchsergebnisse, Gegenüberstellung von Niederstrombogen und Hochstrombogen, Schlüsse auf die Natur der Hochstrombögen. — Energiebilanz des Anodenfallgebietes und Erklärung der steigenden Charakteristik der Hochstrombögen. — Zusammenfassung.

1. Einleitung.

In einer kürzlich erfolgten ersten Mitteilung¹⁾ über Untersuchungen an frei brennenden Gleichstromkohlelichtbögen hoher Querschnittsbelastung (bis 300 Amp./cm² der Anode) wurden die bei den verschiedenen Kohlesorten auftretenden Bogenformen beschrieben, ihre Strom-Spannungs-Charakteristiken gemessen, der sogenannte Beck-Effekt untersucht und ein für solche Hochstromkohlebögen gültiges Ähnlichkeitsgesetz gefunden. In Fortsetzung dieser Untersuchungen bringt die vorliegende zweite Mitteilung Leuchtdichtekurven der verschiedenen Hochstromkohlebögen in Abhängigkeit von der Stromstärke, wobei der Einfluß der Strahlung der aus dem positiven Krater hervorbrechenden Dampfmassen im einzelnen untersucht und ihr Anteil an der resultierenden Gesamtleuchtdichte bei Abbildung des Kraters festgestellt wird. In Ergänzung der Untersuchung der optischen Strahlung wurden ferner Messungen der gesamten von der abbildenden Quarzlinse durchgelassenen Strahlung aller Wellenlängen mittels einer Thermosäule ausgeführt und aus ihnen die Änderung der schwarzen Temperatur der verschiedenen Bögen mit der Stromstärke ermittelt. Energetische Überlegungen führen im Anschluß daran zu einer bilanzmäßigen Erklärung der steigenden Charakteristik der Hochstromkohlebögen.

¹⁾ W. Finkelburg, ZS. f. Phys. **112**, 305, 1939; im folgenden als „I“ zitiert.

2. Experimentelles.

Zur Messung der Leuchtdichte (Einheit Stilb = Hefnerkerzen pro cm^2) diente ein lichtelektrisches Luxmeter Typ Mavux der Firma Gossen-Erlangen, bestehend aus einem Selenphotoelement, dessen spektrale Empfindlichkeit der des Auges möglichst weitgehend angeglichen war, sowie einem in Lux geeichten Mavometer. Zur Messung der Gesamtstrahlungsdichte diente eine Vakuumthermosäule von Kipp u. Zonen, Delft, und ein Galvanometer.

Die Versuchsanordnung war in beiden Fällen die in Fig. 1 dargestellte: Der positive Krater, der die Leuchtdichte B Stilb und die Oberfläche f

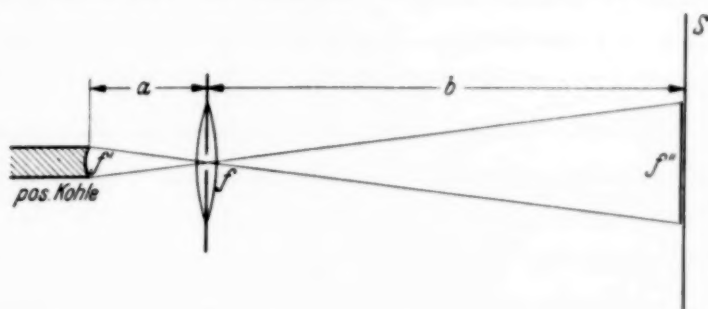


Fig. 1. Anordnung zur Messung von Leuchtdichte und Gesamtstrahlungsdichte aus der Beleuchtungsstärke auf dem Schirm S .

besitzen möge, wurde durch eine bis auf die Kreisfläche f abgeblendete Linse auf dem Schirm S abgebildet, wo ein Bild des Kraters der Fläche $f'' = f b^2/a^2$ entstand. In der Ebene des Schirms war die Photozelle bzw. die Thermosäule angebracht, deren wirksame Oberfläche stets kleiner als f'' war und daher die Beleuchtungsstärke E von S in Lux maß. Der von der Kraterfläche durch die Linsenöffnung f fallende Lichtstrom

$$\Phi = \frac{B f' f}{a^2} \text{ Lumen}$$

verteilte sich folglich auf die Fläche f'' und ergab dort die gemessene Beleuchtungsstärke

$$E = \frac{\Phi}{f''} = \frac{B f' f}{a^2 f''} = \frac{B f}{b^2} \text{ Lux.}$$

Die Leuchtdichte des Bogenkraters ist also

$$B = \frac{E b^2}{f} \text{ Stilb (HK/cm}^2\text{),}$$

wenn man E in Lux, b in Metern und f in mm^2 mißt. Auf die Messung der Gesamtstrahlungsdichte kommen wir in Abschnitt 4 zurück.

Im allgemeinen wurde der positive Krater selbst auf der Meßzelle abgebildet, so daß die Summe der Leuchtdichteanteile des glühenden Kratergrundes und der vorgelagerten Anodenflamme gemessen wurde. Zur Untersuchung der Gasstrahlung allein wurde aber gelegentlich die Lampe um 90° geschwenkt und der Bogen in seitlicher Projektion so auf S abgebildet, daß die Strahlungsdichte einzelner Teile der Flamme allein gemessen werden konnte.

Alle Messungen wurden wieder mit Kohlen der Ringsdorff-Werke K. G. in Mehlem a. Rhein ausgeführt, die von diesen für die Untersuchungen in entgegenkommender Weise zur Verfügung gestellt wurden. Bezüglich der Bezeichnung und der wesentlichen Angaben der verwendeten Kohlestifte sei auf Tabelle 1 in I verwiesen. Gemessen wurde stets in der 80° -Stellung der Kohlen mit horizontaler Positivkohle (vgl. I, Fig. 1, S. 307) bei einer Bogenlänge von 6 mm, die im vergrößert projizierten Bild kontrolliert und durch dauernde Handregulierung konstant gehalten wurde. Die gewünschte Stromstärke (zur Verfügung stand Gleichstrom von 140 Volt bis zu 110 Amp.) wurde durch Widerstände einreguliert und konstant gehalten. Stromstärke, Spannung an den Klemmen der Bogenlampe und Leucht- bzw. Strahlungsdichte wurden stets möglichst gleichzeitig abgelesen, und zwar stets bei gut eingebranntem Bogen.

Die Meßgenauigkeit ist im wesentlichen durch den Grad der Konstanz des Bogens bestimmt (vgl. I, S. 308). Die Streuung der Meßpunkte betrug bei der Leuchtdichtemessung am Beck-Bogen im Mittel nur $\pm 5\%$, beim Homogenkohlebogen geringen Durchmessers $\pm 4\%$ und erreichte nur beim 11 mm-Homogenkohlebogen sowie beim stark flackernden Kaliumsilikatdocht-Bogen $\pm 10\%$. Da aber insgesamt über 4000 Leuchtdichte-einzelmessungen ausgeführt wurden, können die mitgeteilten Kurven als recht sichere Mittelwerte angesehen werden.

3. Die Ergebnisse der Leuchtdichtemessungen.

a) *Die Leuchtdichtekurven des Homogenkohlebogens.* Als Anoden dienten RW-Kino-Homogenkohlen von 4, 6, 7, 9 und 11 mm Durchmesser (I, Tabelle 1, Nr. 1–5), als Kathode meist dünnere Homogenkohlen, die aber zur Untersuchung des Einflusses des Kathodenmaterials gelegentlich durch verschiedene Dochkohlen ersetzt wurden. Nach I, S. 309 ff. existiert der Homogenkohlebogen im gesamten Stromstärkebereich in zwei Brennformen, der zischenden Form mit ausgeprägter Anodenflamme (Fig. 3b, S. 311 in I) und der geräuschlosen Form ohne Anodenflamme (Fig. 3a, S. 311 in I).

Im lichttechnischen Schrifttum finden sich widersprechende Angaben über die Konstanz bzw. Stromstärkeabhängigkeit der Leuchtdichte des Homogenbogens. Nach unseren Messungen beruhen diese auf der Berücksichtigung bzw. Nichtberücksichtigung der Beteiligung der Anodenflamme an der gemessenen Leuchtdichte. Bei der geräuschlosen Form des Bogens trägt die Anodenflamme zur Leuchtdichte des positiven Kraters nur wenig bei; *B* nähert sich vielmehr mit wachsender Stromstärke einem bei etwa 20000 Stilb liegenden Grenzwert, der durch die Verdampfungstemperatur des Kohlematerials gegeben ist.

In der zischenden Form dagegen ist dem positiven Krater die mit wachsender Stromstärke immer ausgedehnter und intensiver werdende

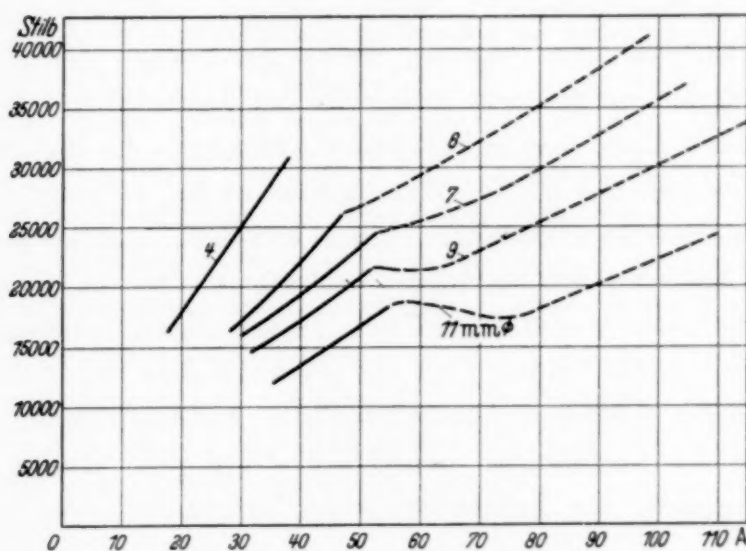


Fig. 2. Leuchtdichte des zischenden Homogenkohlebogens in Abhängigkeit von der Stromstärke für verschiedene Durchmesser der Positivkohle. Ungestörter Teil ausgezogen, gestörter gestrichelt.

bläuliche Anodenflamme vorgelagert, die zur Leuchtdichte sehr erheblich beiträgt ¹⁾. Fig. 2 zeigt die gemittelten Leuchtdichtekurven des zischenden Homogenbogens für verschiedene Anodendurchmesser gegen die Stromstärke aufgetragen. Während die Leuchtdichte des Kratergrundes also gegen einen Grenzwert von 20000 Stilb geht, haben wir beim zischenden Bogen *B*-Werte bis über 40000 Stilb gemessen. Im einzelnen ist zu den Kurven Fig. 2 folgendes zu sagen:

Alle Kurven sind im ausgezogenen wie im gestrichelten Bereich gleich genau gemessen; die Streuung der Einzelwerte beträgt bei den geringen Anodendurchmessern ± 1000 Stilb und erreicht nur beim 11 mm-Bogen

¹⁾ Die ersten Hinweise auf eine Beteiligung der Anodenflamme an der gesamten Leuchtdichte finden sich in dem Buch von W. Mathiesen, „Untersuchungen über den elektrischen Lichtbogen“, Leipzig, 1921.

± 2500 Stilb. Durch Mittelbildung der jeweils mehreren hundert Meßpunkte erhielten wir also recht genaue Kurven. Der ausgezogene, gerade Teil der Kurven zeigt deren Verlauf bei ungestörtem Bogen. Bei hohen Stromstärken wächst dagegen bei Winkelstellung der Kohlen besonders bei großem Anodendurchmesser die Neigung des Bogens, nicht an der Stirnfläche der Anode, sondern mehr an deren oberer Kante und Oberfläche anzusetzen. Dies bewirkt bei geringem Durchmesser der Positivkohle eine weniger starke Zunahme der Leuchtdichte B mit der Stromstärke, beim 11 mm-Bogen zunächst sogar eine leichte Abnahme von B mit steigendem J . Die Beobachtung des Bogenbildes während der Messungen zeigte einwandfrei, daß der Beginn dieser Störung mit dem Anfang des gestrichelten Teiles unserer Kurven zusammenfällt. Durch geeignete stabilisierende Magnetfelder kann, wie Versuche ergaben, dieses Ausbrechen des Bogens verhindert und damit ein weiteres Ansteigen der Leuchtdichte in Richtung der ausgezogenen Kurven erreicht werden. Steigert man die Stromstärke über den Höchstwert der Kurven Fig. 2 hinaus weiter, so bleibt die Leuchtdichte bei starken Schwankungen im Mittel konstant, und das gleiche kann man für die Länge der Anodenflamme beobachten, die sich dann nur noch seitlich unregelmäßig weiter ausbreitet. Dieser Zusammenhang zwischen der Länge der Anodenflamme und der Leuchtdichte ließ sich allgemein feststellen. Jeder seitlichen Abweichung der Anodenflamme, d. h. jeder Verkleinerung der leuchtenden Schichtdicke vor dem Krater entsprach sofort ein Absinken der Leuchtdichte bei konstanten elektrischen Verhältnissen.

Um diesen Einfluß der Anodenflamme auf die Leuchtdichte des zischenden Homogenkohlebogens noch direkter zu erfassen, wurde bei um 90° geschwenkter Bogenlampe der der Anode vorgelagerte Teil der Anodenflamme allein auf der Photozelle abgebildet und so die Leuchtdichte der reinen Gasstrahlung gemessen. Diese wuchs mit zunehmender Stromstärke annähernd linear bis zu einem Grenzwert von 16000 Stilb (!), wobei die Dicke der leuchtenden Schicht nur etwa 10 mm betrug. Die über 50 % betragende Beteiligung der Anodenflammenstrahlung an der Gesamt-leuchtdichte senkrecht zur Kraterebene ist damit direkt nachgewiesen. Um zu zeigen, daß diese hohe Leuchtdichte nur der *Anodenflamme* eigen ist, wurde bei gleicher Lampenstellung der der Kathode vorgelagerte Teil des Bogenplasmas auf der Photozelle abgebildet und seine Leuchtdichte gemessen. Diese erwies sich als unabhängig von der Stromstärke konstant gleich 1800 Stilb, betrug also nur 11 % der maximalen Strahlung der Anodenflamme.

Weiter wurde der Einfluß des Materials der Negativkohle auf die Leuchtdichte des zischenden Homogenkohlebogens untersucht. Ersatz der negativen Homogenkohle durch Kaliumsilikatdocht-Kohlen verschiedener Dochtdicke (I, Tabelle 1, Nr. 7–9) ergab innerhalb der Meßgenauigkeit gleiche Leuchtdichtekurven, während bei Verwendung einer Sunarc-Kohle (I, Tabelle 1, Nr. 12, 13) als Kathode die Leuchtdichte bei allen Stromstärken um einige % höher lag. Wie bei den elektrischen Untersuchungen in Arbeit I ergab sich also auch hier, daß die Eigenschaften des Hochstrombogens fast ausschließlich durch Material und Durchmesser der Positivkohle bestimmt sind, während Material und Durchmesser der Negativkohle im wesentlichen nur für die Konstanz des Bogens von Bedeutung sind.

Aus Fig. 2 folgt schließlich noch, daß die zur Erzielung einer bestimmten Leuchtdichte erforderliche Stromstärke bei Kohlen von 6, 7, 9 und 11 mm Durchmesser diesem direkt proportional ist. Es bestätigt sich damit in diesem Bereich auch für die Leuchtdichte des Homogenbogens das für die elektrischen Eigenschaften der Hochstrombögen bereits in Arbeit I aufgestellte Ähnlichkeitsgesetz. Die 4 mm-Homogenkohle macht von dieser Regel nur scheinbar eine kleine Ausnahme, indem die zur Erzielung gleicher Leuchtdichte erforderlichen Stromstärken hier etwas niedriger liegen als nach dem Ähnlichkeitsgesetz zu erwarten ist. Die Erklärung für diese zunächst unerwartete Abweichung liegt darin, daß nach Angabe der Ringsdorff-Werke das Material der 4 mm-Kohle feiner gemahlen wird, als das der übrigen Homogenkohlen.

b) *Die Leuchtdichte des Kaliumsilikatdocht-Bogens.* Als Positivkohlen dienten hier R. W.-Kino-Dochtkohlen von verschiedenem Durchmesser von Kohle wie Docht (I, Tabelle 1, Nr. 7 und ähnliche, z. T. auch unverkuppert). Auch dieser wegen des Fehlens eigentlicher Leuchtsalze im Docht technisch meist als „Reinkohlebogen“ bezeichnete Bogen existiert nach Arbeit I in zwei Brennformen, der geräuschlosen und der mit tiefer Dochtaushöhlung verbundenen knatternden Form; zwischen beiden gibt es aber auch Übergangsformen. Bei großen Stromstärken flackert dieser Reinkohlebogen sehr stark; die Streuung der Meßpunkte beträgt dann ± 3000 Stilb.

Das Ergebnis der Messungen am geräuschlosen Bogen zeigt Fig. 3. Längere Beobachtungen zur Klärung der widersprechenden Angaben bezüglich Konstanz oder J -Abhängigkeit der Leuchtdichte ergaben folgendes: Mit wachsender Stromstärke nähert sich die Leuchtdichte, ohne daß eine merkliche Gasstrahlung zu beobachten ist, einem Grenzwert, der bei etwa 20000 Stilb zu liegen scheint. Bei weiterer Steigerung der Stromstärke,

und gelegentlich auch schon früher, beginnt auch beim geräuschlosen Dochtbogen das der Anode vorgelagerte Gas zur Leuchtdichte immer mehr beizutragen, die dadurch bis maximal 36000 Stilb anwächst. Für eine

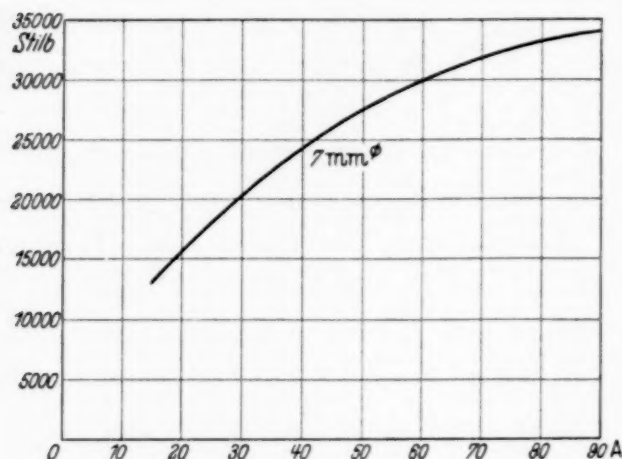


Fig. 3. Leuchtdichte des Kaliumsilikatdochtbogens in Abhängigkeit von der Stromstärke für 7 mm Durchmesser der Positivkohle.

7 mm - HA 2-Kohle (I, Tabelle 1, Nr. 7) liegt dabei die Leuchtdichtekurve um einige % höher als die des gleich starken zischenden Homogenkohlebogens.

Die von starker, explosiver Dochtverdampfung begleitete knatternde Form des Reinkohlebogens besitzt zwar eine sehr ausgeprägte Anodenflamme (vgl. Fig. 6b, S. 315 in I), dabei aber eine so un-

regelmäßige Kraterhelligkeit mit gelegentlichen dunkleren Stellen, daß die Leuchtdichte bei sehr starker Streuung der Einzelwerte die der Fig. 3 nur für kurze Augenblicke übersteigt.

c) *Die Leuchtdichtekurven des Beck-Bogens.* Die Leuchtdichtekurven des Beck-Bogens, dessen Besonderheit der starke, Ceritfluorid enthaltende Docht der Positivkohle ist, wurden durch Aufnahme von über 2000 Meßpunkten für positive RW-Sunarc-Kohle von 5, 7, 9 und 11 mm Durchmesser (I, Tabelle 1, Nr. 12–15) gemessen. Als Kathode dienten dünnere RW-Negativ D-Kohlen (I, Tabelle 1, Nr. 8–11), die nur zur Untersuchung des Einflusses des Kathodenmaterials gelegentlich durch andere Negativkohlen ersetzt wurden.

Die gemittelten Leuchtdichtekurven zeigt Fig. 4 gegen die Stromstärke aufgetragen. Die mittlere Streuung der Meßpunkte betrug bei allen Meßreihen nur ± 3000 Stilb, d. h. einige %. Alle Kurven zeigen bei kleinen Stromstärken einen langsamen Anstieg, um nach dem durch einen deutlichen Knick gekennzeichneten Auftreten des Beck-Effekts (vgl. I, S. 316 ff.) wesentlich stärker mit J anzuwachsen. Dieser Knick in den Leuchtdichtekurven liegt bei den gleichen Stromstärken, bei denen nach I, S. 318 f. auch Knicke der Strom-Spannungs-Charakteristiken beobachtet wurden. Für sie wie für alle Stromstärken, bei denen bestimmte Leuchtdichtewerte mit gleichartigen Kohlen von verschiedenem Durchmesser beobachtet werden, gilt also das S. 567 bereits erwähnte, in I mitgeteilte Ähnlichkeitsgesetz, nach dem diese Stromstärken den Anodendurchmessern proportional

sind. Eine kleine Abweichung zeigt scheinbar die 5 mm-Kohle, deren B -Werte allgemein bei etwas zu niedrigen Stromstärken liegen. Die Ursache dieser Abweichung ist wie bei der dünnsten Homogenkohle (vgl. S. 567) nach Angabe der Ringsdorff-Werke in einem Unterschied in der Fabrikation zu suchen.

Außer dem eben erwähnten, mit dem Einsetzen des Beck-Effektes verknüpften Knick in der B -Kurve fällt bei genauer Betrachtung der Meßreihen die Andeutung eines zweiten Knicks auf, der unabhängig vom Anodendurchmesser stets bei $B = 43000$ Stilb auftritt. Dieser Knick ist nach

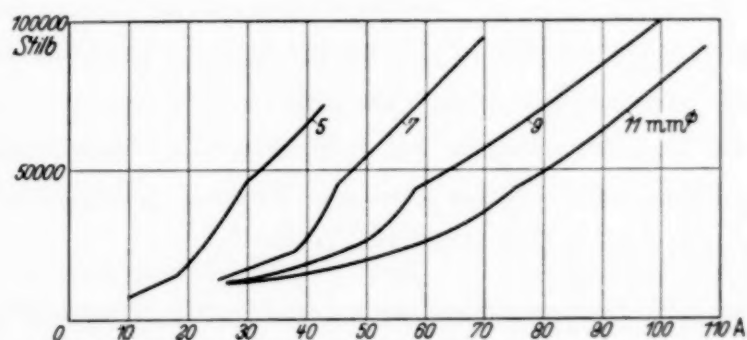


Fig. 4. Leuchtdichte des Beck-Bogens in Abhängigkeit von der Stromstärke für verschiedene Durchmesser der Positivkohle.

Fig. 4 nur klein und liegt kaum außerhalb der Streuung der Meßpunkte, kehrt aber in allen Meßreihen wieder und konnte durch hunderte von Messungen, die von einem nicht eingeweihten Mitarbeiter im Bereich zwischen 40000 und 50000 Stilb ausgeführt wurden, eindeutig bestätigt werden, so daß wir ihn für reell halten müssen. Da bei thermischem Gleichgewicht einer bestimmten Leuchtdichte auch eine bestimmte Temperatur entspricht, glauben wir hiermit das Anzeichen eines bei einer noch zu bestimmenden Temperatur einsetzenden, den Bogenmechanismus beeinflussenden Prozesses festgestellt zu haben.

Bei sehr großen Stromstärken ist die Leuchtdichte des Beck-Bogens im wesentlichen durch die Intensität und Richtung der weißen Anodenflamme (Beck-Flamme) bestimmt (vgl. I, S. 316 ff.). Die höchsten, mit den benutzten Kohlen konstant erreichbaren B -Werte lagen bei 120000 Stilb, doch wurden bei sehr hoher Bogenspannung und lang ausgerichteter Beck-Flamme kurzzeitig Werte bis zu 180000 Stilb gemessen.

Um die Beteiligung der aus dem positiven Krater ausströmenden leuchtenden Gasmassen an der Gesamtleuchtdichte quantitativer zu erfassen, wurde wie beim Homogenkohlebogen die Leuchtdichte der Beck-Flamme allein bei um 90° geschwenkter Lampe gemessen. Mit zunehmender

Stromstärke wuchs die Leuchtdichte dieser reinen Gasstrahlung annähernd linear bis zu einem konstant erreichbaren Wert von 35000 Stilb, doch wurden bei höchsten Stromstärken kurzzeitig Werte bis zu 50000 Stilb (!) gemessen. Zum Vergleich wurde wieder auch ein Teil des Bogenplasmas vor der Kathode auf der Photozelle abgebildet; die hier gemessenen Höchstwerte der Leuchtdichte des Gases betrugen 7000 Stilb, also nur 14 % des in der Beck-Flamme gemessenen Höchstwertes.

Zur Untersuchung der Abhängigkeit der Leuchtdichte des Beck-Bogens vom Kathodenmaterial wurden schließlich noch einige Meßreihen mit verschiedenen Negativkohlen ausgeführt. Entsprechend dem elektrischen Befund (vgl. I, S. 321) ergab der Ersatz der Negativ D-Kohle durch eine Homogen- oder HA 2-Kohle keine feststellbare Änderung der Leuchtdichte, während bei Verwendung einer Sunarc-Kohle als Kathode entsprechend der in I festgestellten geringen Brennspannungserhöhung die *B*-Werte um 2 bis 3 % höher lagen als vorher.

d) Vergleich der Kurven mit älteren Leuchtdichte-Messungen. Leuchtdichtekurven des Homogenkohle-Hochstrombogens und des Kaliumsilikatdocht-Bogens sind bisher noch nicht veröffentlicht worden. Messungen am Beck-Bogen in einem geringeren *J*-Bereich dagegen finden sich im Handbuch der Lichttechnik¹⁾ (S. 145) sowie in den Broschüren einiger Kohlestift-Fabriken. Alle diese Kurven beginnen erst oberhalb unseres ersten Knickpunktes, also im Gebiet des eigentlichen Beck-Bogens, und zeigen keine Andeutung des von uns beobachteten zweiten Knicks bei 43000 Stilb. Da Angaben fehlen, darf man wohl annehmen, daß sie auf einer wesentlich geringeren Zahl von Einzelmessungen beruhen als unsere Kurven (bei uns am Beck-Bogen über 2000). Bezüglich Absolutwert und Neigung der Kurven zeigen sich zwischen unseren Kurven und den verschiedenen oben erwähnten Abweichungen, die ohne Zweifel in Unterschieden der verwendeten Beck-Kohlen ihre Ursache haben. Solche Abweichungen von den Normalkurven wurden denn auch von uns bei Messungen mit Versuchskohlen leicht abgeänderter Zusammensetzung festgestellt. Da die Leuchtdichte wesentlich durch die der Beck-Flamme bestimmt ist, und da geringe Änderungen der Dochtzusammensetzung und -behandlung sowohl die Verdampfungsgeschwindigkeit wie auch die Ionisierungsenergie und damit die Temperatur des Bogengases stark verändern, sind die Unterschiede der verschiedenen Kurven leicht verständlich.

¹⁾ Herausgegeben von R. Sewig, Berlin, 1938.

4. Die Messung der Gesamtstrahlungsdichte $\int B_\nu d\nu/\text{cm}^2$.

Zur Entscheidung der Frage, ob die große Leuchtdichte des Beck-Bogens im Vergleich zu der der anderen Hochstrombögen gleichen Querschnitts und gleicher Leistung sich nur auf den optischen Spektralbereich beschränkt, oder ob auch die über alle Wellenlängen integrierte Gesamtstrahlungsdichte des Beck-Bogens die der anderen Bögen beträchtlich übersteigt, wurden in der gleichen Anordnung von Fig. 1 Messungen der Gesamtstrahlungsdichte mittels einer Vakuumthermosäule von Kipp und Zonen ausgeführt. Zur Abbildung diente eine Quarzlinse, da bei den in Frage kommenden schwarzen Temperaturen von über 4000° nach der Planckschen Formel praktisch die gesamte emittierte Strahlung im Bereich der Quarz-Durchlässigkeit liegt. Aus der gemessenen Strahlungsdichte ließ sich dann mittels des Stefan-Boltzmannschen Gesetzes

$$\int B_\nu d\nu/\text{cm}^2 = \sigma \cdot T_s^4 \quad (\sigma = 5,75 \cdot 10^{-12} \text{ Watt Grad}^{-4} \text{ cm}^{-2})$$

die schwarze Temperatur T_s der Bogenstrahlung berechnen, sobald die Anordnung mit einem Strahlungsnormal geeicht war. Eine solche Eichung mittels eines schwarzen Strahlers ist in Aussicht genommen. Für die vorläufige Rechnung aber wurde als Bezugspunkt die Strahlung des nichtzischenden Homogenkohlebogens gewählt, die nach Krygsman¹⁾ unter bestimmten Bedingungen in einem recht weiten Spektralbereich sehr genau der eines schwarzen Strahlers von 3800° abs. entspricht. Aus dem Stefan-Boltzmannschen Gesetz folgt für diese Temperatur eine Gesamtstrahlungsdichte von $S = 1200 \text{ Watt/cm}^2$. Nach den älteren Messungen von Lummer²⁾ soll die schwarze Temperatur unseres Bezugspunktes nur 3700° abs. sein; in diesem Falle wären unsere Temperaturen Fig. 8, 9 um 2,6 % zu erniedrigen. Allgemein ändert also ein Fehler in der Eichung zwar die Skalen der Fig. 5 bis 7 und damit auch die von Fig. 8, 9 etwas, doch ist der relative Verlauf der in den Fig. 5 bis 9 dargestellten Kurven offenbar von der Eichung unabhängig.

5. Die Ergebnisse der $\int B_\nu d\nu/\text{cm}^2$ -Messungen.

Die auf über 1000 Meßpunkten beruhenden Ergebnisse unserer Gesamtstrahlungsmessungen am Homogenkohlebogen und am Beck-Bogen bei jeweils mehreren Anodendurchmessern zeigen die Fig. 5 und 6. Aus ihnen folgt zunächst die Antwort auf die oben gestellte Frage: Die große Über-

¹⁾ C. Krygsman, Physica 5, 918, 1938. — ²⁾ O. Lummer, Verflüssigung der Kohle und Herstellung der Sonnentemperatur, Braunschweig 1914.

legenheit des Beck-Bogens gegenüber dem Homogenbogen bezüglich der auf gleiche Leistung bezogenen Leuchtdichte gilt nicht nur für den sichtbaren Spektralbereich, sondern auch für die Gesamtstrahlungsdichte, die

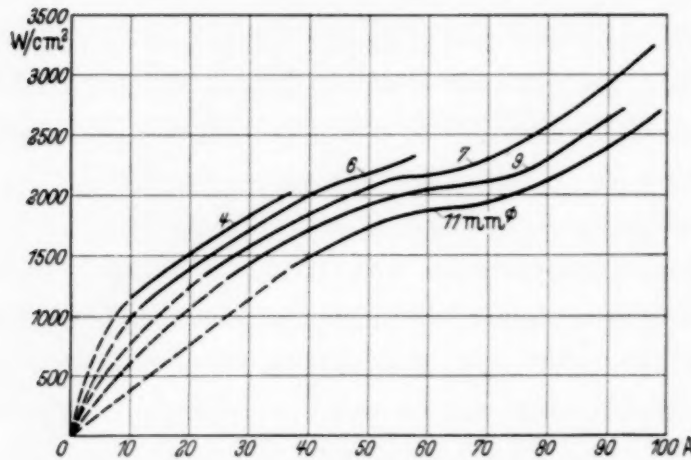


Fig. 5. Gesamtstrahlungsdichte des Homogenkohlebogens in Abhängigkeit von der Stromstärke für verschiedene Durchmesser der Positivkohle (gestrichelter Teil extrapoliert).

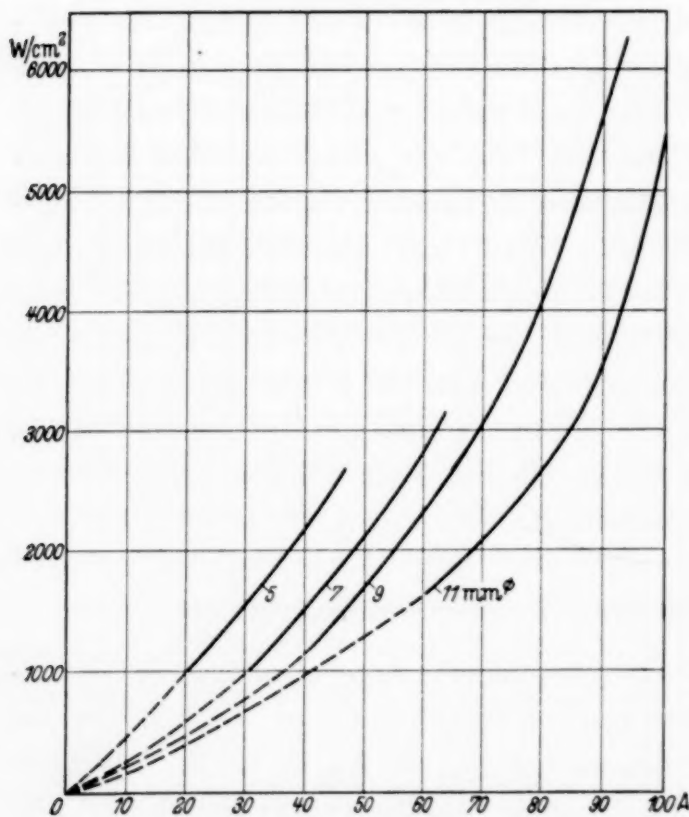


Fig. 6. Gesamtstrahlungsdichte des Beck-Bogens in Abhängigkeit von der Stromstärke für verschiedene Durchmesser der Positivkohle (gestrichelter Teil extrapoliert).

beim Beck-Bogen hoher Stromstärke doppelt so groß ist wie beim Homogenkohlebogen gleicher Leistung. Auf die Folgerungen hieraus bezüglich der Temperatur der Bögen gehen wir weiter unten ein. Daß bei geringer Stromstärke der Beck-Bogen insgesamt weniger ausstrahlt als der Homogenkohlebogen, liegt an der viel geringeren Brennspannung des ersteren (vgl. I, S. 322, Fig. 11); bei Bezug auf gleiche Leistung verschwindet daher dieser Unterschied.

Bezüglich der Abhängigkeit vom Anodendurchmesser verhält sich die Gesamtstrahlungsdichte beider Hochstrombögen nach Fig. 5, 6 wie die Leuchtdichte. Unser Ähnlichkeitsgesetz ist also auch hier erfüllt. Im Gebiet sehr kleiner Stromstärken, wo Abweichungen auftreten, leuchtet nicht mehr der ganze Anodenquerschnitt, und wir haben folglich noch keinen eigentlichen Hochstrombogen.

Mit wachsender *Leistung* nimmt die Gesamtstrahlungsdichte nach Fig. 7 beim Beck-Bogen zunächst linear zu, solange die Anodenflamme gut ausgerichtet ihren Teil zu Strahlung beiträgt. Abweichungen der Anodenflamme infolge von Turbulenz oder magnetischer Störungen ergeben aber sofort ein Absinken der Strahlungsdichte. Diese Abweichung tritt um so leichter und bei um so geringerer Stromstärke ein, je kleiner der Anodendurchmesser ist. Die Kurven in Fig. 5 bis 7 sind deshalb nur in ihrem ungestörten Teil gezeichnet. In diesem Bereich zeigt die Gesamtstrahlungsdichte nach Fig. 5, 6 einen sehr verschiedenen Verlauf für den Beck-Bogen und für den Homogenkohlebogen. Während sie bei ersterem annähernd wie J^2 wächst, zeigen die Kurven des Homogenkohlebogens Fig. 5 einen der Fig. 2 ähnlichen und wohl in gleicher Weise zu deutenden Verlauf; sie wachsen im Mittel langsamer als linear mit der Stromstärke J .

Um zu zeigen, daß die Anodenflammen-Gasstrahlung auch zur Gesamtstrahlung einen wesentlichen Beitrag leistet, wurde wie bei der Leuchtdichtemessung S. 566 nach Schwenkung der Lampe um 90° die Gesamtstrahlungsdichte der auf

der Thermosäule abgebildeten Anodenflamme allein gemessen. Sie wuchs bei der nur 10 mm dicken leuchtenden Gasschicht vor der 9 mm-Anode mit zunehmendem J bis zu einem Grenzwert, der beim Homogenkohlebogen 1000 Watt/cm², beim Beck-Bogen sogar 2500 Watt/cm² betrug. Da diese bei nur 10 mm Schichtdicke beobachteten Werte bereits 40 % der bei Abbildung des Kraters gemessenen maximalen Strahlungsdichten (Fig. 5, 6) ausmachen, ist der entscheidende Anteil der Gasstrahlung auch an der Gesamtstrahlung der Hochstromkohlebögen damit direkt nachgewiesen.

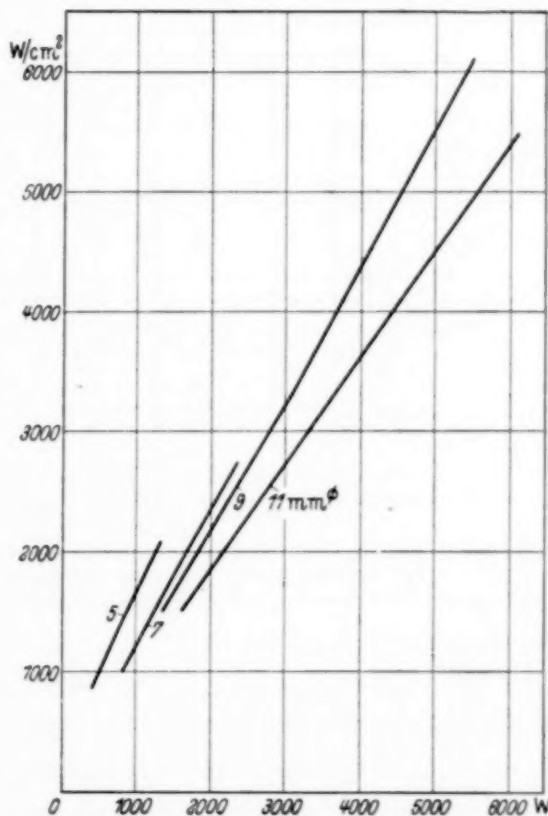


Fig. 7. Gesamtstrahlungsdichte des Beck-Bogens in Abhängigkeit von der elektrischen Leistung für verschiedene Durchmesser der Positivkohle.

6. Gesamtstrahlungsdichte und schwarze Temperatur der Hochstrombögen.

Aus den gemessenen $\int B_\nu d\nu/\text{cm}^2$ -Werten wurden nun nach dem Stefan-Boltzmannschen Gesetz die zu diesen Strahlungsdichten gehörenden schwarzen Temperaturen T_s errechnet. Als Bezugspunkt diente dabei, wie schon erwähnt, die Gesamtstrahlungsdichte des Homogenkohlebogens, die in einem gewissen Stromstärkebereich vor Einsetzen des Zischens (z. B. 7 bis 10 Amp. beim 7 mm-Bogen, 10 bis 15 Amp. beim 11 mm-Bogen) konstant und nach Krygsman (l. c.) gleich der eines schwarzen Strahlers

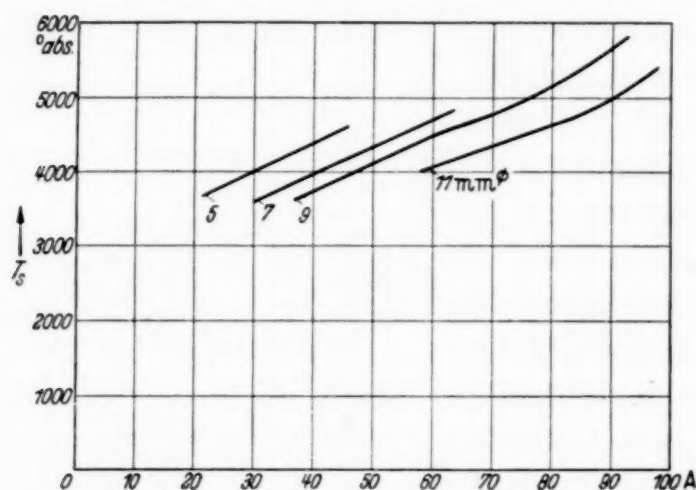


Fig. 8. Schwarze Temperatur der Anodenflamme des Beck-Bogens in Abhängigkeit von der Stromstärke für verschiedene Durchmesser der Positivkohle.

von 3800° abs. ist. Die durch bezug auf diesen Normalwert ermittelte Abhängigkeit der schwarzen Temperatur vor der Anode von der Stromstärke ist für einige Bogendurchmesser in Fig. 8 und 9 dargestellt. Danach steigt T_s beim Homogenkohlebogen bis maximal 4700°, beim Beck-Bogen sogar bis über 5800° abs.

Der Zusammenhang dieser schwarzen Temperaturen T_s mit den verschiedenen in der Hochstrom-Bogenentladung eine Rolle spielenden Temperaturen ist der folgende: Die Temperatur des positiven Kraters T_K kann höchstens die Verdampfungstemperatur des Kohlematerials bei dem betreffenden Druck [nach Lummer (l. c.) 4200° abs.] bzw. die des Dochtmaterials erreichen und liegt damit beträchtlich unter unseren T_s -Werten der Hochstrombögen. Damit stimmt überein, daß im Spektrum¹⁾ die kontinuierliche Strahlung des glühenden Kraters bei hohen Stromstärken zurücktritt gegenüber der Linienstrahlung der Anodenflamme. Diese ist,

¹⁾ Über die spektroskopischen Untersuchungen wird in einer folgenden Arbeit berichtet werden.

da wir im Bogen lokales thermisches Gleichgewicht haben, durch die (allerdings von Punkt zu Punkt verschiedene) Gastemperatur T_G bestimmt, die wegen des thermischen Gleichgewichts mit der Elektronentemperatur T_e praktisch identisch sein dürfte. Werte von T_G und damit T_e lassen sich einmal aus der Intensitätsverteilung der emittierten Spektren und zweitens mittels der Sahaschen Gleichung aus der relativen Intensität von Bogen- und Funkenlinien bestimmen. Eine solche Untersuchung ist in Angriff genommen. T_G und damit T_e dürften beim Hochstrombogen mit Annäherung

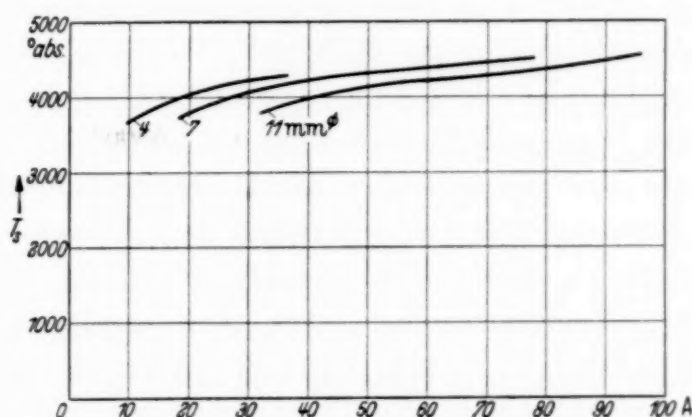


Fig. 9. Schwarze Temperatur der Anodenflamme des Homogenkohlebogens in Abhängigkeit von der Stromstärke für verschiedene Durchmesser der Positivkohle.

an die Anode zunächst wachsen und ihren Höchstwert hart vor bzw. beim Beck-Bogen im positiven Krater erreichen. Wäre die hier emittierte, der Temperatur T_G entsprechende Gasstrahlung kontinuierlich, so wäre auch die gemessene schwarze Temperatur T_s mit T_G identisch. Tatsächlich aber liegt T_s erheblich unter T_G , und zwar um so mehr, je weniger das gesamte Spektrum durch Linien, Banden und u. U. auch Kontinua ausgefüllt ist. Die wirkliche Gastemperatur T_G ist also noch beträchtlich höher als unsere gemessenen T_s -Werte von 4700° beim Homogenkohlebogen bzw. 5800° beim Beck-Bogen, und zwar ist der Unterschied $T_G - T_s$ beim Homogenkohlebogen wegen der geringeren Ausgefülltheit des Spektrums noch wesentlich größer als beim Beck-Bogen, dessen gewaltige Liniendichte wenigstens im sichtbaren und ultravioletten Spektralbereich eine weit bessere Ausfüllung des Spektrums ergibt.

7. Diskussion der Versuchsergebnisse und Schlüsse auf die Natur der Hochstromkohlebögen.

Aus den vorliegenden Ergebnissen zusammen mit denen von I ersieht man klar die Unterschiede zwischen der von uns Hochstrombogen genannten

Erscheinung und dem gewöhnlichen Niederstrombogen. Gegenüber der fallenden Charakteristik der Niederstrombögen steigt die Brennspannung der Hochstromkohlebögen stets mehr oder weniger stark mit der Stromstärke. Beim Niederstrombogen tritt die Gasstrahlung völlig zurück gegenüber der kontinuierlichen Strahlung des glühenden positiven Kraters; eine eigentliche Anodenflamme fehlt, und die Leuchtdichte strebt einem bei etwa 20000 Stilb liegenden Grenzwert zu. Demgegenüber besitzen die Hochstrombögen meist eine sehr ausgeprägte Anodenflamme (Beck-Flamme; s. I, Fig. 3, 6, 7), und stets überwiegt die Gasstrahlung vor der Anode mit schwarzen Temperaturen bis zu 4700 bzw. 5800° abs. weitaus gegenüber der eigentlichen Kraterstrahlung, wobei Leuchtdichtewerte bis zu 40 000 Stilb beim Homogenkohlebogen, bis zu 180 000 Stilb beim Beck-Bogen auftreten. Alle Eigenschaften der Hochstromkohlebögen hängen nach unseren Untersuchungen ausschließlich vom Material und Durchmesser der Positivkohle ab ¹⁾ und sind praktisch unabhängig von Material und Dimension der Negativkohle. Aus dem parallelen Verlauf der Charakteristiken, Arbeit I, S. 318, Fig. 8, 9, folgt im Zusammenhang hiermit, daß der starke Anstieg der Brennspannung mit der Stromstärke nicht von der Bogenlänge abhängt, sondern vor der Anode lokalisiert ist. Die steigende Charakteristik der Hochstromkohlebögen ist also bedingt durch einen im Gegensatz zum Niederstrombogen stromstärkeabhängigen Anodenfall.

Diese Gegenüberstellung dürfte klar zeigen, daß die Einführung einer neuen Bezeichnung (Hochstrombogen) zur Kennzeichnung dieser von dem üblichen Niederstrombogen so stark abweichenden Entladungsform sinnvoll ist ²⁾.

Der eigentliche *Beckbogen* ist gegenüber den anderen Hochstromkohlebögen durch die S. 575 schon erwähnte Ausgefülltheit seines Spektrums infolge des Linienreichtums der im Docht enthaltenen seltenen Erden, sowie durch seinen sich gleichmäßig tief aushöhlenden Krater ausgezeichnet.

¹⁾ Eine weitere Stütze hierfür ergab die Auswertung von Messungen der Leuchtdichte und des Abbrandes, die im Prüffeld der Ringsdorff-Werke an positiven Beck-Kohlen verschiedenster Fabrikate und Durchmesser ausgeführt und mir freundlicherweise zugänglich gemacht wurden. Aus ihnen folgt, daß bei gleicher Stromstärke und gleichem Durchmesser Leuchtdichte und Abbrand der Positivkohle einander stets proportional waren. — ²⁾ Der Unterschied zwischen niedrig und hoch belastetem Kohlebogen tritt, wie die noch im Gang befindlichen Untersuchungen ergaben, auch im Spektrum in markanter Weise hervor.

also durch Eigenschaften, die zusammen mit seiner Geräuschlosigkeit lichttechnisch besonders günstige Bedingungen ergeben.

Unser in I, S. 323 aufgestelltes Ähnlichkeitsgesetz „Bei ähnlichen Hochstromkohlebögen ist die Stromstärke dem Anodendurchmesser proportional“ wurde durch die hier mitgeteilten Messungen der Leuchtdichte ebenso wie der Gesamtstrahlungsdichte beim Beck-Bogen wie beim Homogenkohlebogen gut bestätigt. Wie I, S. 323 gezeigt, ist dieses Gesetz theoretisch verständlich, wenn der Energieverlust des Bogens durch Ausstrahlung nicht dem strahlenden Volumen, sondern der Oberfläche des strahlenden Gasvolumens proportional ist. Das würde aber bedeuten, daß die Strahlung, die ja im wesentlichen Linienstrahlung ist, in diesen Linien schwarz wäre. Die weitgehende Erfüllung unseres Ähnlichkeitsgesetzes scheint also für eine in den Linien schwarze Strahlung zu sprechen. Auf der anderen Seite aber hängen Leuchtdichte wie Gesamtstrahlungsdichte beträchtlich von der Länge bzw. Dicke der strahlenden Anodenflamme ab, und dieser Befund spricht wieder entschieden gegen eine in dem angegebenen Sinne schwarze Strahlung. Die Frage muß also zunächst noch offen bleiben.

8. Energiebilanz des Anodenfallgebietes und steigende Charakteristik der Hochstromkohlebögen.

Einen guten Einblick in die Verhältnisse des Hochstromkohlebogens gibt die Aufstellung der Energiebilanz des Anodenfallgebietes, die von der des Niederstrombogens beträchtlich abweicht. Bezeichnen wir mit J_e den in die Anode vom Querschnitt πr^2 einströmenden Elektronenstrom, mit V_{au} die Austrittsarbeit der Elektronen in Volt, die beim Eintritt in die Anode frei wird und für das Anodenmaterial bei 4000° zu berechnen ist, mit V_A den Anodenfall in Volt, mit a das Absorptionsvermögen der Anodenoberfläche, mit $\sigma = 5,75 \cdot 10^{-12}$ Watt Grad⁻⁴ cm⁻² die Konstante des Stefan-Boltzmannschen Gesetzes und mit T_K die absolute Krater-temperatur, so gilt für den Niederstrombogen

$$J_e (V_{au} + V_A) = \pi r^2 \sigma a T_K^4 \quad (1)$$

unter der üblichen Annahme ¹⁾, daß der Energieverlust durch Wärmeleitung, Konvektion, Verdampfung des Anodenmaterials und chemische Reaktionen zu vernachlässigen ist gegenüber der durch Ausstrahlung des positiven Kraters.

¹⁾ Siehe Engel-Steenbeck, Elektrische Gasentladungen, Bd. 2, Berlin 1934.

Wärmeleitungs-, Konvektions- und chemische Verluste dürfen beim Hochstromkohlebogen mit noch viel größerer Berechtigung vernachlässigt werden, nicht aber die Verdampfung des Anodenmaterials, für die wir beim Homogenkohlebogen großer Stromstärke Werte bis zu $2,5 \cdot 10^{-4}$ g/Amp. sec und beim Beck-Bogen sogar bis zu $5,3 \cdot 10^{-4}$ g/Amp. sec gemessen haben. Ferner ist die den entscheidenden Anteil des Energieverbrauchs ausmachende Ausstrahlung beim Hochstromkohlebogen nicht mehr die der glühenden Kohle, sondern die durch schwarze Maximaltemperaturen von 4700 bzw. 5800° gekennzeichnete Strahlung der Anodenflamme. Die gesamte Abstrahlung ist also eine Funktion der strahlenden Oberfläche F der Anodenflamme und der vierten Potenz der schwarzen Temperatur T_s , die aber ihrerseits sich mit dem Abstand von der Krateroberfläche ändert. Für die Energiebilanz des dem positiven Krater vorgelagerten Anodenfallgebiets erhalten wir also beim Hochstromkohlebogen statt (1):

$$J_e (V_{au} + V_A) = F \sigma T_s^4 + Q, \quad (2)$$

wenn wir mit Q den pro Sekunde für Verdampfung von Anodenmaterial verbrauchten Energiebetrag bezeichnen, dessen Größe für Homogenkohlen roh in folgender Weise abgeschätzt werden kann: Die Verdampfungswärme von Kohle beträgt etwa 6 e-Volt pro Atom. Unter der Annahme der Einatomigkeit des Kohlenstoffdampfs ¹⁾ bei 5000° ist dieser gesamte Energiebetrag pro verdampfendes C-Atom aufzuwenden, und bei N pro sec verdampfenden Atomen ist $Q = 6 N$ e-Volt $= N \cdot 9,6 \cdot 10^{-19}$ Watt. Aus dem angegebenen Abbrandwert von $2,5 \cdot 10^{-4}$ g/Amp. sec bei einem 80 Amp.-Homogenbogen folgt durch Einsetzen des Atomgewichts die Zahl der pro sec verdampfenden Atome zu $N = 10^{21}$ und daraus $Q = 960$ Watt, d. h. beim 80 Amp.-Bogen eine Anodenfallerhöhung um $960/80 = 12$ Volt allein infolge der Anodenverdampfung. Für den anderen, viel unwahrscheinlicheren Extremfall, daß praktisch alle C-Atome zu C_2 -Molekülen rekombinieren und dabei die Dissoziationsenergie von 3,6 e-Volt frei wird, ist $Q = (6 - 3,6/2) \cdot N$ e-Volt $= 670$ Watt und die Anodenfallerhöhung dann 8,4 Volt. Damit ist gezeigt, daß beim hochbelasteten Homogenkohlebogen allein die Anodenverdampfung ein Ansteigen des Anodenfalls um größenordnungsmäßig 10 Volt bewirkt.

Für den Anodenfall des Hochstrombogens ergibt sich allgemein aus (2):

$$V_A = \frac{\sigma F T_s^4 + Q}{J_e} - V_{au}. \quad (3)$$

¹⁾ Vgl. H. Kohn u. M. Guckel, ZS. f. Phys. **27**, 305, 1924.

Mit abnehmender Stromstärke geht darin F gegen den Anodenquerschnitt πr^2 und Q gegen Null, und wir kommen zu dem aus (1) sich ergebenden Anodenfall des Niederstrombogens, wo dann $T_s = a^{1/4} \cdot T_K$ die schwarze Temperatur der Krateroberfläche ist. Aus der Gleichung (3) für den Anodenfall des Hochstromkohlebogens, in der F , T_s und Q Funktionen der Stromstärke J sind, folgt nun auch die Erklärung der in Arbeit I gemessenen steigenden Charakteristiken aller Hochstromkohlebögen.

Eine explizite Berechnung der Charakteristik dV_A/dJ scheitert im wesentlichen daran, daß die Abhängigkeit der strahlenden Oberfläche F der Anodenflamme von der Stromstärke J und die der schwarzen Temperatur T_s vom Kraterabstand unbekannt sind. Zum qualitativen Verständnis der gemessenen Charakteristiken aber führt schon die folgende rohe Überlegung:

Nach Gleichung (3) erhalten wir eine steigende Charakteristik, d. h. bei konstanter Bogenlänge einen mit J wachsenden Anodenfall V_A , sobald der Zähler in (3) stärker als linear mit J wächst. Nach unseren Messungen wächst die Menge des verdampfenden Anodenmaterials und mit ihr auch die Größe Q beim Beck-Bogen annähernd mit der dritten Potenz der Stromstärke, beim Homogenkohlebogen mit dem Quadrat von J :

$$\text{Beck-Bogen: } Q = \text{const } J^3, \quad (4)$$

$$\text{Homogenkohlebogen: } Q = \text{const } J^2. \quad (5)$$

Die für die Verhältnisse entscheidende Größe aber ist das Strahlungsglied $\sigma F T_s^4$. Hierin wächst die strahlende Oberfläche F beim Beck-Bogen wie beim zischenden Homogenkohlebogen in im einzelnen nicht bekannter Weise mit J . Die durch T_s^4 bestimmte Strahlungsdichte aber wächst beim Beck-Bogen nach Fig. 6 angenähert mit dem Quadrat der Stromstärke, während der Anstieg beim Homogenkohlebogen nach Fig. 5 einen unregelmäßigen Verlauf zeigt, im Mittel aber langsamer als linear mit J erfolgt:

$$\text{Beck-Bogen: } T_s^4 = \text{const } J^2, \quad (6)$$

$$\text{Homogenkohlebogen: } T_s^4 < \text{const } J. \quad (7)$$

Beim Beck-Bogen haben wir damit folgende Verhältnisse. Q wächst wie J^3 und das Strahlungsglied $\sigma F T_s^4$ wegen der J -Abhängigkeit von F mehr als quadratisch mit J . Aus (3) folgt damit unter Berücksichtigung von (4) und (6), daß der Anodenfall V_A stärker als linear mit der Stromstärke J wachsen muß, in schönster Übereinstimmung mit der von uns in Arbeit I, S. 318 gefundenen konkaven Form der Beck-Bogen-Charakteristiken.

Beim Homogenkohlebogen wächst Q nach (5) wie J^2 , während das Strahlungsglied wegen der J -Abhängigkeit von F etwa linear oder etwas mehr als linear mit J wachsen dürfte. Der Zähler in (3) geht daher insgesamt nur etwas mehr als linear mit der Stromstärke J , in Übereinstimmung mit dem in I festgestellten, nur sehr geringen Anstieg der Homogenkohlebogen-Charakteristik bei großer Stromstärke.

Die in Arbeit I gemessenen Charakteristiken der Hochstromkohlebögen scheinen somit in ihrem Verlauf ebenso wie in den charakteristischen Unterschieden zwischen Beck-Bogen und den anderen Bögen aus der Bilanz des Anodenfallgebiets verständlich. Mit dieser bilanzmäßigen Erklärung wird natürlich noch nichts über den *Mechanismus* der Entladung ausgesagt. Mit dieser letzteren Frage befassen sich die im Gang befindlichen weiteren Untersuchungen.

9. Zusammenfassung.

1. Die Leuchtdichte der verschiedenen Hochstromkohlebögen wurde in Abhängigkeit von der Stromstärke und Leistung für verschiedene Anodendurchmesser gemessen (Fig. 2 bis 4) und der bedeutende Anteil der Anodenflammenstrahlung an der Gesamtleuchtdichte untersucht. Die Leuchtdichte steigt beim Beck-Bogen bis maximal 180000 Stilb, bei den übrigen Hochstromkohlebögen bis etwa 40000 Stilb.

2. Die Gesamtstrahlungsdichte $\int B_\nu d\nu/\text{cm}^2$ wurde mit einer Thermosäule in Abhängigkeit von Stromstärke und Leistung für verschiedene Anodendurchmesser gemessen (Fig. 5 bis 7) und maximale Strahlungsdichten von 3000 Watt/cm² beim Homogenkohlebogen und von 6000 Watt/cm² beim Beck-Bogen gefunden. Der entscheidende Anteil der Anodenflammen-Gasstrahlung auch an der Gesamtstrahlung wurde nachgewiesen.

3. Aus den gemessenen Strahlungsdichten folgen nach dem Stefan-Boltzmannschen Gesetz schwarze Temperaturen der dem Krater vorgelagerten Gase, die beim Homogenkohlebogen 4700°, beim Beck-Bogen 5800° abs. erreichen (Fig. 8, 9). Gastemperatur und Elektronentemperatur sind noch bedeutend höher.

4. Die Eigenschaften des Niederstromkohlebogens und des Hochstromkohlebogens werden gegenübergestellt und besonders auf die entscheidende Bedeutung der Anodenverdampfung und der Anodenflammenstrahlung hingewiesen.

5. Alle Messungen bestätigen das in Arbeit I aufgestellte Ähnlichkeitsgesetz: Bei ähnlichen Hochstromkohlebögen ist die Stromstärke dem Anodendurchmesser proportional. Seine Bedeutung wird diskutiert.

6. Die Energiebilanz für das Anodenfallgebiet der Hochstromkohlebögen wird aufgestellt und aus ihr der verschieden steile Anstieg der Charakteristiken des Beck-Bogens und des Homogenkohlebogens mit der Stromstärke erklärt.

Die Arbeit wurde im Physikalischen Institut der Technischen Hochschule Darmstadt ausgeführt. Herrn Prof. Rau danke ich für sein stetes Interesse, den Herren Schluge, Söder, Weitzel und Zimmer für ihre Hilfe bei den Messungen. Mein besonderer Dank gilt wieder den Ringsdorff-Werken K. G. in Mehlem-Rhein für ihre Unterstützung der Arbeit und den Herren Prof. Konen, Bad Godesberg, und Dr. Neukirchen, Mehlem, für zahlreiche Diskussionen und Anregungen.

Darmstadt, Juni 1939.

Sekundärwirkung der Mesotronenstrahlung.

Von **B. Trumpy** in Bergen.

Mit 2 Abbildungen. (Eingegangen am 26. Juni 1939.)

Es werden neue und alte Nebelkammermessungen über die Sekundärwirkung der Mesotronen auf Grund der theoretischen Arbeiten von Bhabha und Heitler diskutiert. Oberhalb der Kammer war ein etwa 18 cm dickes Bleifilter angebracht und die Kammer war durch vier 0,3 cm dicke Bleiplatten in fünf Sektionen aufgeteilt. In dünnen Schichten ist die Mesotronenstrahlung von insgesamt 11,0% Sekundärteilchen begleitet, die einen Zweig des Hauptstrahls bilden. Wenn auch die Sekundären, die in der Nähe des Hauptstrahls auftreten, mitgezählt werden, bekommt man — wie in einer früheren Arbeit angegeben wurde — im ganzen eine Teilchenzahl von etwa 17%. Es können sowohl Kaskadenelektronen als sekundäre Mesotronen nachgewiesen werden. — Mit einer Zählrohrkombination wurde die Zahl der Sekundärteilchen bestimmt, die von Mesotronen in Eisen ausgelöst werden. Die Zahl der Sekundären betrug in diesem Falle etwa 11% der Mesotronenstrahlung.

1. Einleitung.

Die Sekundärwirkung energiereicher Mesotronen, die eine Metallschicht durchqueren, kann verschiedener Art sein. Erstens werden durch Stöße Elektronen von den Metallatomen losgerissen und diese Elektronen werden dann durch Multiplikation weitere Sekundärelektronen auslösen können. Für diese Prozesse hat Bhabha¹⁾ die Zahl der Sekundärelektronen berechnet, die schwere Teilchen verschiedener Masse begleiten. Zweitens werden die Mesotronen durch Kernstöße Sekundärteilchen verschiedener Art auslösen können. Durch einen Zusammenstoß eines positiven oder negativen Mesotrons mit einem Neutron oder Proton kann ein sehr energiereiches Lichtquant gebildet werden, welches dann weiter durch Multiplikation in ein Elektronenschauer verwandelt wird. Es ist auch möglich, daß durch einen Stoß dieser Art mehrere Mesotronen gebildet werden, die dann als ein besonders durchdringendes Schauer nachgewiesen werden können (zweites Maximum der Rossi-Kurve). Diese Kernprozesse sind von Heitler²⁾ theoretisch behandelt worden. Hierzu kommen dann die Heisenbergschen Explosionsschauer.

Über die Sekundärwirkung der Mesotronenstrahlung sind jetzt eine Reihe von experimentellen Untersuchungen, sowohl mit der Wilson-Kammer als auch mit Zählrohren durchgeführt worden; es ist aber noch experimentell unentschieden, in welchem Maße die Ionisations- bzw. Kernstöße an den Sekundärprozessen beteiligt sind.

¹⁾ H. J. Bhabha, Proc. Roy. Soc. London (A) **161**, 261, 1938. —

²⁾ W. Heitler, ebenda **166**, 529, 1938.

Wilson¹⁾, Trumphy²⁾ und Hopkins, Nielsen und Nordheim³⁾ haben mit Hilfe einer Nebelkammer die Zahl der Sekundärteilchen bestimmt, die in verschiedenen Materialien durch die Mesotronen ausgelöst werden. Die Resultate sind wegen der verschiedenen Versuchsbedingungen, z. B. der verschiedenen Filtrierung und des daraus folgenden nicht genau bestimm- baren Energiespektrums, nicht einfach vergleichbar. Die Autoren scheinen aber darin übereinzustimmen, daß die Zahl der Mesotronensekundären, die in dünnen Schichten gebildet werden, mit der Bhabhaschen Theorie der Stoßionisation gut übereinstimmt und daß deshalb kein anderer Prozeß als die reine Stoßionisation in Betracht gezogen werden muß, um der Zahl der Sekundären Rechnung zu tragen.

Im folgenden werden wir auf Grund der erwähnten theoretischen Untersuchungen unsere früheren und auch neuen Wilson-Kammerversuche näher besprechen. Außerdem werden wir die Resultate von weiteren Zählrohrversuchen über die Zahl der Sekundärteilchen der Mesotronenstrahlung geben.

2. Experimentelles.

a) *Untersuchungen mit Nebelkammer.* Die neuen Versuche mit der Nebelkammer wurden mit derselben experimentellen Anordnung durchgeführt, die schon früher eingehend beschrieben worden ist²⁾. Oberhalb der Kammer war ein sehr starkes Bleifilter angebracht, dessen Dicke ungefähr dem zweiten Maximum der Rossi-Kurve entsprach. Auch unterhalb der Kammer, aber oberhalb des unteren kontrollierenden Zählrohrs, war ein starkes Bleifilter (8 cm dick) angebracht. Die Kammer selbst war durch vier 0,3 cm dicke Bleiplatten in fünf Sektionen aufgeteilt.

Es wurden die Sekundärteilchen abgezählt, die in den verschiedenen Bleiplatten von den Mesotronen ausgelöst wurden. Wenn die alten Versuche mitgezählt werden, verfügen wir jetzt über etwa 600 Aufnahmen von Mesotronenspuren, die die Kammer durchqueren. Die Sekundärspuren, die einen Zweig des Hauptstrahles bilden, und die deshalb ohne jeden Zweifel mit den primären Mesotronen verbunden werden können, betragen 11,0 % der Mesotronenspuren. Sämtliche Spuren der Verzweigungen sind dann mitgezählt worden. Die Verzweigungen mit zwei, drei oder vier Spuren sind recht selten und betragen etwa 0,5, 0,3 und 0,2 % der primären Mesotronenstrahlung.

¹⁾ J. G. Wilson, *Nature* **142**, 73, 1938. — ²⁾ B. Trumphy, *ZS. f. Phys.* **111**, 338, 1938. — ³⁾ J. I. Hopkins, W. M. Nielsen u. L. W. Nordheim, *Phys. Rev.* **55**, 223, 1939.

In unserer früheren Arbeit wurden auch diejenigen Sekundärspuren mitgezählt, die in der Nähe des Hauptstrahls beobachtet wurden, aber mit der Mesotronenspur keine sichtbare Verbindung hatten. Die Totalzahl der Sekundären betrug dann etwa 17 %. Es besteht natürlich die Möglichkeit, daß einige von diesen letztgenannten Spuren nur zufällig mit dem Hauptstrahl koinzidieren und daß sie deshalb nicht als Sekundärspuren der Mesotronen gedeutet werden können. Die meisten von ihnen scheinen jedoch reelle Sekundärspuren zu sein, wie z. B. diejenigen, die in den Aufnahmen unserer früheren Arbeit wiedergegeben wurden, und die wir als Resultat einer Multiplikationswirkung der Mesotronen gedeutet haben.

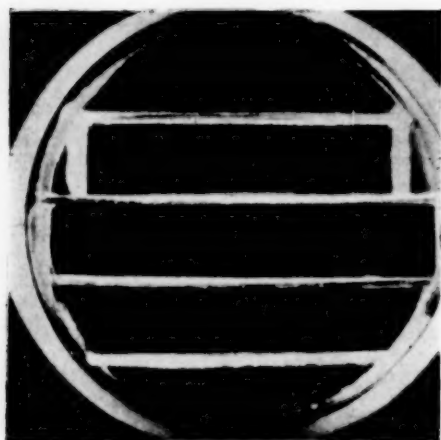


Fig. 1. Ein Mesotronenschauer.

Fig. 1 bringt ein anderes Beispiel der Sekundärwirkung eines Mesotrons, wo die Spur des Sekundärteilchens nicht als Zweig des Hauptstrahls auftritt. Wegen der beiden Bleifilter muß die Teilchenspur rechts in der Kammer einem durchgehenden Mesotron zugeschrieben werden, während die Spur links offenbar von einem Sekundärteilchen herrührt.

Auf Grund der Richtung der beiden Spuren läßt sich feststellen, daß das Sekundärteilchen im oberen Bleifilter gebildet sein muß, und zwar in einem Abstand von 7 cm von der unteren Grenze desselben. Diese Tatsache in Verbindung mit der geringen Sekundärwirkung des Teilchens links zeigt, daß auch dieses wahrscheinlich ein Mesotron sein muß. Fig. 1 scheint also die Bildung eines durchdringenden Mesotronenschauers darzustellen.

b) Zählrohrversuche (ausgeführt in Zusammenarbeit mit J. Orlin). Es ist von Clay und Duverge¹⁾, Trumpy und Orlin²⁾ früher versucht worden, mit Hilfe von Zählrohren die Zahl der Sekundärteilchen zu bestimmen, die die durchdringende Komponente der Ultrastrahlung in verschiedenen Materialien auslöst. Das Prinzip der Messungen war bei den verschiedenen Autoren sehr nahe dasselbe. Unterhalb eines dicken Filters, in welchem die weiche Strahlung völlig absorbiert wurde, waren drei Zählrohre in einer vertikalen Ebene untereinander angebracht. Es wurden Dreifachkoinzidenzen abgezählt, 1. mit einem Bleifilter zwischen

¹⁾ J. Clay u. F. J. H. Duverge, *Physica* **6**, 171, 1939. — ²⁾ B. Trumpy u. J. Orlin, *Det Kgl. Norske V. S. Forh.* **12**, 15, 1939.

den Zählrohren, und 2. ohne dieses Filter. Bei den Versuchen von Clay und Duverge war dieses Filter 5 cm dick; dabei wurde angenommen, daß in ihm alle sekundären Elektronen, die von den Mesotronen in dem oberen Filter ausgelöst waren, absorbiert wurden. Bei den Versuchen von Trumpy und Orlin wurde mit einem Filter variierender Dicke zwischen den Zählrohren gearbeitet, wodurch die Absorptionskurve der Strahlung festgelegt werden konnte. Wenn der Absorption der durchdringenden Komponente selbst Rechnung getragen wird, kann man dann die Zahl der Sekundärteilchen bestimmen, die im oberen Filter gebildet werden. Die Zahl der in Wasser, Blei und Eisen gebildeten Sekundärteilchen ist nach Clay und Duverge 4,5, 3 und 3,8 % der harten Strahlung, während Trumpy und Orlin für Blei 6 % angeben. Die letzteren Autoren haben aber stark betont, daß die auf diese Weise bestimmte Zahl der Sekundärteilchen von der Geometrie der Versuchsanordnung stark abhängen muß, und daß diese Methode immer zu niedrige Werte der Teilchenzahl geben wird. Es kann nämlich ein Mesotron und sein Sekundärteilchen zur selben Zeit die Koinzidenzanordnung auslösen, wodurch das Elektron nicht als

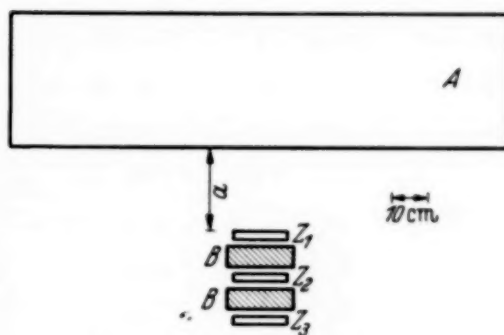


Fig. 2. Versuchsanordnung.

solches zur Abzählung kommt. Je größer der Öffnungswinkel ist, unter welchem das untere Zählrohr von dem oberen Filter gesehen wird, desto niedriger muß die beobachtete Zahl der Sekundärteilchen werden. Durch weitere Zählrohrversuche haben wir mit variierendem Öffnungswinkel bis zu recht kleinen Werten desselben gearbeitet und haben die erwähnte Abhängigkeit der gemessenen Teilchenzahl vom Öffnungswinkel experimentell feststellen können. Die Versuchsanordnung ist in Fig. 2 wiedergegeben. Unter einem großen Eisenfilter war die Zählrohrkombination in einem Abstand a von der unteren Seite des Filters angebracht worden. Die Zählrohre hatten eine Länge von 18 cm und einen Durchmesser von 2 cm. Es wurden für einen bestimmten Abstand a die Dreifachkoinzidenzen pro Stunde sowohl mit den beiden Bleifiltern B , je 6 cm dick, als auch ohne dieselben gemessen. Unter Befolgung eines etwa 24stündigen Wechsels wurde für jeden der beiden Fälle ungefähr 1 Woche gezählt.

Die Resultate waren wie folgt:

Mit $a = 2$ cm wurden in den Bleifiltern B 10,4 % der Totalstrahlung absorbiert. Für $a = 30$ cm war die entsprechende Zahl 16,1 %, für $a = 60$ cm

15,1 %. Die berechnete Fehlergrenze beträgt etwa 1,5 % bei den Einzelmessungen. Bei der Berechnung der Zahl der Sekundärteilchen, muß man die Absorption der durchdringenden Komponente in dem Filter *B* in Betracht ziehen. Diese Absorption ist aus mehreren Arbeiten gut bekannt, und beträgt für 12 cm Blei etwa 6 %. Man erhält somit für die Zahl der Sekundärteilchen die von den Mesotronen in dem Eisenfilter gebildet sind: Für $a = 2$ cm 5 %, $a = 30$ cm 12 % und für $a = 60$ cm 11 %. Die Zahlen sind nach einer Umrechnung in Prozent der „primären“ Mesotronen angegeben ¹⁾.

3. Diskussion.

Die Messungen mit den Zählrohren zeigen — wie erwartet —, daß die beobachtete Zahl der Mesotronensekundären mit dem Abstand a , d. h. mit abnehmendem Öffnungswinkel wächst. Die in den zwei größten Abständen gefundenen Werte sind innerhalb der Fehlergrenzen gleich. Die Zahl der Sekundärteilchen beträgt in diesen Fällen 11 bis 12 % der harten Strahlung und kommt den Werten, die mit der Nebelkammer bestimmt sind, recht nahe. Aus geometrischen Gründen liegt aber auch diese Zahl etwas zu niedrig, und man darf wohl sagen, daß eine quantitative Bestimmung der Zahl der Sekundärteilchen mit Hilfe von Zählrohren nicht möglich ist. Unter Anwendung einer Nebelkammer, die mit einem Filter gut gedeckt ist, kann aber die totale Zahl der Sekundären im Gleichgewicht quantitativ gemessen werden. Man muß dann sowohl die Zweige des Hauptstrahls als die Spuren, die in seiner Nähe auftreten, zählen. Die von uns früher auf diese Weise bestimmte Teilchenzahl, 17 % der Mesotronenstrahlung, scheint sowohl die Bhabhaschen Stoßelektronen als auch die Heitlerschen Kaskadenelektronen und sekundären Mesotronen zu enthalten. Die beiden letzten Teilchenarten sind in den Nebelkammeraufnahmen direkt nachweisbar.

„Statens Videnskapelige Forskningsfond“ hat diese Arbeit mit Geldmitteln wesentlich unterstützt, wofür wir auch an dieser Stelle herzlichst danken möchten.

Bergen, Geophysikalisches Institut, Juni 1939.

¹⁾ Es besteht die Möglichkeit, daß ein Teil von den in dieser Weise beobachteten Sekundären von neutralen Teilchen, z. B. Neutrettos, ausgelöst sind.

(Aus dem Kaiser Wilhelm-Institut für Chemie in Berlin-Dahlem.)

Das Quadrupolmoment des Deuterons und die Kernkräfte.

Von **S. Flügge** in Berlin-Dahlem.

(Eingegangen am 28. Juni 1939.)

Der bisher benutzte Ansatz für die Kräfte zwischen den Elementarteilchen im Atomkern wird durch Spin-Bahn-Kopplungsglieder erweitert und eine möglichst weitgehende Festlegung aller darin enthaltenen Konstanten versucht auf Grund der folgenden empirischen Tatsachen: Sättigung der schweren Kerne (Bedingungen von Volz und Kemmer), Bindungsenergie im Deuterongrundzustande und im angeregten Zustande des Zweikörperproblems, Quadrupolmoment des Deuterons.

Einleitung

Nachdem Rabi und seine Mitarbeiter¹⁾ gefunden haben, daß das Deuteron ein elektrisches Quadrupolmoment vom Betrage $+ 2 \cdot 10^{-27} \text{ cm}^2$ besitzt, ist es klar, daß der Grundzustand nicht, wie man bisher angenommen hatte, ein reiner *S*-Zustand sein kann, sondern Beimischungen von Eigenfunktionen höherer Drehimpulse enthalten muß, um die Verlängerung der Dichteverteilung in Richtung der Kernspinachse zu beschreiben.

Ein derartiges Verhalten ist nur zu verstehen, wenn man von den früheren Ansätzen für die Wechselwirkungskraft zwischen zwei Teilchen abgeht, die nur „gewöhnliche“ Austauschkräfte enthalten, welche sich von gewöhnlichen Potentialkräften nur dadurch unterscheiden, daß sie verschieden sind je nach der Orientierung der beiden Spins (und entsprechend der beiden „Ladungsvektoren“) zueinander. Diese früheren Ansätze enthalten keine Wechselwirkung zwischen Spin und Bahn, d. h. anschaulich, die Kräfte sind z. B. nicht verschieden, solange die Spins unter sich parallel sind, gleichgültig, welche Richtung zur Verbindungslinie der beiden wechselwirkenden Teilchen sie besitzen.

Solange derartige Spin-Bahn-Kopplungen nicht auftreten, sind offenbar Bahndrehimpuls und Spindrehimpuls, jeder für sich allein genommen,

¹⁾ J. M. B. Kellogg, I. I. Rabi, N. F. Ramsey, Jr. u. J. R. Zacharias, Phys. Rev. **55**, 318, 1939.

je ein Integral der Bewegungsgleichungen, müssen also jeder für sich quantelt werden. Ein S -Zustand mit dem Drehimpuls $L = 0$ und ein D -Zustand mit dem Drehimpuls $L = 2$ der Bahnbewegung werden sich daher nicht untereinander vermischen. Es ist dann nicht verständlich, daß der Deuterongrundzustand ein Quadrupolmoment besitzt, es sei denn, daß die Ortsabhängigkeit des Potentials so merkwürdig beschaffen wäre, daß der D -Zustand tiefer liegt als der S -Zustand.

Zur Erklärung des gemessenen Quadrupolmoments muß man also den bisherigen Kraftansatz erweitern, indem man noch eine Spin-Bahn-Kopplung hinzufügt. Glieder von diesem Typus sind bereits früher von verschiedenen Autoren aus anderen Gründen gefordert worden, und zwar handelt es sich dabei stets um Ausdrücke der Form

$$\frac{(\vec{\sigma}_1 \mathbf{r})(\vec{\sigma}_2 \mathbf{r})}{r^2}.$$

a) Breit¹⁾ hat schon 1937 gezeigt, daß eine relativistische Ergänzung der Austauschkräfte unter allen Umständen *kleine* Zusatzglieder von diesem Typus bedingt.

b) Yukawa²⁾ hat bei dem Versuch, das Mesotron zur Erklärung der Kernkräfte heranzuziehen, Glieder von diesem Typus erhalten, die aber nicht eine kleine Korrektur darstellen, sondern einen Hauptteil der gesamten Wechselwirkung ausmachen. In einigen jüngst erschienen amerikanischen Kurzmitteilungen³⁾ sind einfachste Spezialfälle dieser Art, die zwar denkbar, aber mit unserer Kenntnis der schweren Kerne unvereinbar sind, im Hinblick auf das Quadrupolmoment des Deuterons kurz besprochen.

1. Der verallgemeinerte Kräfteansatz.

Wir bedienen uns wieder der in früheren Mitteilungen⁴⁾ bereits benutzten Schreibweise, bei der die Austauschoperatoren Σ_{12} für Spinvertauschung und P_{12} für Ladungsvertauschung vermieden werden und statt dessen die Spinvektoren $\vec{\sigma}$ und analog gebildeten Ladungsvektoren \vec{q} benutzt werden:

$$\Sigma_{12} = \frac{1}{2} (1 + (\vec{\sigma}_1 \vec{\sigma}_2)),$$

$$P_{12} = \frac{1}{2} (1 + (\vec{q}_1 \vec{q}_2)).$$

¹⁾ G. Breit, Phys. Rev. **51**, 248, 1937. — ²⁾ Vgl. etwa H. Yukawa, S. Sakata u. M. Taketani, Proc. Phys.-Math. Soc. Japan **20**, 319, 1938. —

³⁾ R. F. Christy u. S. Kusaka, Phys. Rev. **55**, 665, 1939; D. R. Inglis, ebenda, S. 988. — ⁴⁾ S. Flügge, ZS. f. Phys. **105**, 522, 1937; **108**, 545, 1938.

Für den Operator der potentiellen Energie zwischen zwei Teilchen schreiben wir dann folgenden Ausdruck:

$$V = -F(r) \left\{ \left[w_1 + w_2 \frac{(\vec{r} \cdot \vec{\sigma}_1)(\vec{r} \cdot \vec{\sigma}_2)}{r^2} + w_3 (\vec{\sigma}_1 \cdot \vec{\sigma}_2) \right] + (\vec{\sigma}_1 \cdot \vec{\sigma}_2) \left[v_1 + v_2 \frac{(\vec{r} \cdot \vec{\sigma}_1)(\vec{r} \cdot \vec{\sigma}_2)}{r^2} + v_3 (\vec{\sigma}_1 \cdot \vec{\sigma}_2) \right] \right\}. \quad (1)$$

Dieser Ansatz bedeutet schon eine Vereinfachung insofern, als wir unter den sechs Größen w_i und v_i konstante Koeffizienten verstehen wollen, also die gleiche Form der Ortsabhängigkeit $F(r)$ für alle sechs Glieder annehmen. Der Ansatz geht in den alten über, wenn wir $w_2 = 0$ und $v_2 = 0$ setzen.

Wir wollen nach dem Vorgang von Euler ¹⁾ jetzt unterscheiden zwischen vier verschiedenen Krafttypen, die auftreten können: ^{31}K , ^{13}K , ^{11}K und ^{33}K . Diese Abkürzungen bedeuten folgendes: Der erste Index gibt die Ladungs-, der zweite die Spinmultiplizität des Zustandes aus zwei Teilchen an. Singulettzustände sind antisymmetrisch, Triplettzustände symmetrisch in der betreffenden Eigenfunktion. Die Symmetrieeigenschaft der Ortsfunktion, also des dritten Faktors in der Eigenfunktion, ergibt das Pauli-Prinzip. Es muß im ^{31}K -Falle die Ortsfunktion symmetrisch sein, ebenso für ^{13}K , in den beiden anderen Fällen umgekehrt.

Für den Ansatz (1) können wir nicht mehr so eindeutig wie früher angeben, in welche Potentiale V in diesen vier Fällen übergeht. Während man nämlich auch jetzt noch leicht ausrechnet, daß im ^{31}K - und ^{11}K -Falle (Gesamtspin 0) die Kombinationen

$$\left. \begin{aligned} ^{31}V &= -F(r) (w_1 - w_2 - 3w_3 + v_1 - v_2 - 3v_3), \\ ^{11}V &= -F(r) (w_1 - w_2 - 3w_3 - 3v_1 + 3v_2 + 9v_3) \end{aligned} \right\} \quad (2)$$

auftreten, erhalten wir in den beiden Fällen ^{13}K und ^{33}K (Gesamtspin 1) ein verschiedenes Ergebnis, je nachdem, wie der Gesamtspin zur z -Richtung orientiert ist. So ergibt sich z. B. im ^{13}K -Zustande für den Fall, daß der Gesamtspin parallel oder antiparallel zur z -Richtung ausgerichtet ist,

$$^{13}V = -F(r) \left(w_1 + \frac{z^2}{r^2} w_2 + w_3 - 3v_1 - 3 \frac{z^2}{r^2} v_2 - 3v_3 \right), \quad (3a)$$

¹⁾ H. Euler, ZS. f. Phys. **105**, 553, 1937.

während für den Fall, daß die Spinkomponente in z -Richtung verschwindet,

$${}^{13}V = -F(r) \left(w_1 + \left(1 - 2 \frac{z^2}{r^2} \right) w_2 + w_3 - 3v_1 - 3 \left(1 - 2 \frac{z^2}{r^2} \right) v_2 - 3v_3 \right) \quad (3b)$$

entsteht. Ein Unterschied ergibt sich natürlich nur in den neu hinzugefügten Gliedern mit w_2 und v_2 .

Während nun früher die Sättigungsbedingungen für die schweren Kerne nach Volz¹⁾ in der Schreibweise von Euler²⁾ lauteten

$$3 {}^{13}K + {}^{11}K = 0 \quad \text{und} \quad 3 {}^{31}K + 9 {}^{33}K = 0, \quad (4)$$

während sie bei Einbeziehung der Kemmerschen Bedingung³⁾ in die Form

$$3 {}^{13}K + 9 {}^{33}K = 0 \quad \text{und} \quad 3 {}^{31}K + {}^{11}K = 0 \quad (5)$$

umgeschrieben werden konnten, müssen wir sie jetzt in die erweiterte Form bringen

$$3 \overline{{}^{13}K} + 9 \overline{{}^{33}K} = 0 \quad \text{und} \quad 3 {}^{31}K + {}^{11}K = 0, \quad (6)$$

wobei die Überstreichung Mittelung hinsichtlich der drei Komponenten bedeutet, in die jeder Spin-Triplett-Term jetzt infolge der Spin-Bahn-Kopplung aufspaltet. Für diese Mittelwerte gelten aber folgende Beziehungen:

$$\left. \begin{aligned} \overline{{}^{13}V} &= -F(r) (w_1 + \frac{1}{3} w_2 + w_3 - 3v_1 - v_2 - 3v_3), \\ \overline{{}^{33}V} &= -F(r) (w_1 + \frac{1}{3} w_2 + w_3 + v_1 + \frac{1}{3} v_2 + v_3). \end{aligned} \right\} \quad (7)$$

Die neuen Sättigungsbedingungen (6) können dann mit der willkürlichen Normierung

$$\overline{{}^{13}V} = -F(r), \quad (8a)$$

die lediglich eine Definition enthält, und der Gleichung für das Potential im ${}^{31}K$ -Zustande (angeregtes Deuteron, Proton-Proton-Streuung)

$${}^{31}V = -kF(r) \quad (8b)$$

zusammengenommen zur Festlegung mehrerer Kraftkonstanten im Ansatz (1) benutzt werden. Es ergibt sich so die Einschränkung, daß das Potential die Form haben muß

$$\begin{aligned} V = -F(r) & \left\{ [w_2 + (\vec{q}_1 \vec{q}_2) v_2] \left[\frac{(\vec{r} \vec{\sigma}_1)(\vec{r} \vec{\sigma}_2)}{r^2} - \frac{1}{3} (\vec{\sigma}_1 \vec{\sigma}_2) \right] \right. \\ & \left. + (\vec{q}_1 \vec{q}_2) \left[\frac{k-1}{4} - \frac{3k+1}{12} (\vec{\sigma}_1 \vec{\sigma}_2) \right] \right\}. \end{aligned} \quad (9)$$

¹⁾ H. Volz, ZS. f. Phys. **105**, 537, 1937. — ²⁾ A. a. O., S. 566. — ³⁾ N. Kemmer, Nature **146**, 192, 1937.

Solange $w_2 = 0$, $v_2 = 0$ waren, betrug der experimentelle Wert $k \approx \frac{1}{2}$, womit man erhielt

$$V = \frac{1}{8} F(r) (\vec{p}_1 \vec{p}_2) (1 + \frac{5}{3} (\vec{\sigma}_1 \vec{\sigma}_2)). \quad (10)$$

Bei Mitnahme der Koeffizienten w_2 und v_2 gilt die Gleichung $k \approx \frac{1}{2}$ nicht mehr.

2. Quantelung des Drehimpulses für das Deuteron.

Um ein Quadrupolmoment zu erhalten, muß der Deuterongrundzustand eine aus einem S - und einem D -Zustande kombinierte Eigenfunktion Ψ besitzen. Bahndrehimpuls $\mathfrak{L}\hbar$ und Spindrehimpuls $\mathfrak{S}\hbar$ sind nicht mehr für sich allein zu quanteln, sondern nur noch ihre Summe

$$\mathfrak{M} = \mathfrak{L} + \mathfrak{S} \quad (11)$$

derart, daß

$$M_z \Psi = \Psi \quad \text{und} \quad \mathfrak{M}^2 \Psi = 2 \Psi \quad (12)$$

wird. Für den S -Anteil der Eigenfunktion Ψ haben wir einfach zu schreiben

$$\Psi_S = \psi_S(r) \alpha_1 \alpha_2. \quad (13)$$

Die D -Funktion setzt sich dagegen aus drei Teilen zusammen:

$$\Psi_D^{(1)} = \psi_D(r) \sin^2 \vartheta e^{i\varphi} \beta_1 \beta_2 \quad (14a)$$

mit der Bahnkomponente $+2$ und der Spinkomponente -1 in z -Richtung, also mit $M_z = 2 - 1 = 1$,

$$\Psi_D^{(2)} = \psi_D(r) \cos \vartheta \sin \vartheta e^{i\varphi} (\alpha_1 \beta_2 + \beta_1 \alpha_2) \quad (14b)$$

mit den Komponenten $+1$ und 0 , also $M_z = 1 + 0 = 1$, und

$$\Psi_D^{(3)} = \psi_D(r) (\cos^2 \vartheta - \frac{1}{3}) \alpha_1 \alpha_2 \quad (14c)$$

mit den Komponenten 0 und $+1$, also $M_z = 0 + 1 = 1$. Die beiden weiteren D -Funktionen mit den Bahnkomponenten -1 und -2 können nicht vorkommen, da der Spin maximal $+1$ sein kann, so daß die Bedingung $M_z = 1$ für diese Funktionen nicht erfüllt werden kann.

Zur Erfüllung der zweiten Gleichung (12) führen wir in der üblichen Weise die Kombinationen ein:

$$\left. \begin{aligned} \mu &= \mathfrak{M}_x + i \mathfrak{M}_y = e^{i\varphi} \left(\frac{\partial}{\partial \vartheta} + i \cot \vartheta \frac{\partial}{\partial \varphi} \right) \\ &\quad + \frac{1}{2} (\sigma_x + i \sigma_y)_1 + \frac{1}{2} (\sigma_x + i \sigma_y)_2, \\ \mu^\dagger &= \mathfrak{M}_x - i \mathfrak{M}_y = e^{-i\varphi} \left(-\frac{\partial}{\partial \vartheta} + i \cot \vartheta \frac{\partial}{\partial \varphi} \right) \\ &\quad + \frac{1}{2} (\sigma_x - i \sigma_y)_1 + \frac{1}{2} (\sigma_x - i \sigma_y)_2 \end{aligned} \right\} \quad (15)$$

und schreiben damit den Operator

$$\mathfrak{M}^2 = \frac{1}{2} (\mu \mu^\dagger + \mu^\dagger \mu) + M_z^2. \quad (16)$$

Bei der Ausrechnung von $\mathfrak{M}^2 \Psi$ sind die folgenden Relationen nützlich, die mehrfach auftreten:

$$\left. \begin{aligned} \frac{1}{2} (\sigma_x + i \sigma_y) \alpha &= 0 & \frac{1}{2} (\sigma_x - i \sigma_y) \alpha &= \beta, \\ \frac{1}{2} (\sigma_x + i \sigma_y) \beta &= \alpha & \frac{1}{2} (\sigma_x - i \sigma_y) \beta &= 0. \end{aligned} \right\} \quad (17)$$

Wir erhalten so nach längerer, aber einfacher Rechnung die Ergebnisse:

$$\mathfrak{M}^2 \Psi_S = 2 \Psi_S, \quad (18)$$

$$\left. \begin{aligned} \mathfrak{M}^2 \Psi_D^{(1)} &= 4 \Psi_D^{(1)} - 4 \Psi_D^{(2)}, \\ \mathfrak{M}^2 \Psi_D^{(2)} &= -2 \Psi_D^{(1)} + 8 \Psi_D^{(2)} - 6 \Psi_D^{(3)}, \\ \mathfrak{M}^2 \Psi_D^{(3)} &= -2 \Psi_D^{(2)} + 8 \Psi_D^{(3)}. \end{aligned} \right\} \quad (19)$$

Aus den Gleichungen (19) sieht man, daß jede der drei D -Funktionen für sich genommen die Forderung (12) nicht erfüllt, wohl aber die Summe aller drei. Wir müssen daher im folgenden die Linearkombination

$$\Psi_D = \Psi_D^{(1)} + \Psi_D^{(2)} + \Psi_D^{(3)} \quad (20)$$

benutzen. Die Eigenfunktion des Deuterons im Grundzustande lautet mithin

$$\begin{aligned} \Psi &= S \psi_S(r) \alpha_1 \alpha_2 + D \psi_D(r) (\sin^2 \vartheta e^{i\varphi} \beta_1 \beta_2 \\ &\quad + \cos \vartheta \sin \vartheta e^{i\varphi} (\alpha_1 \beta_2 + \beta_1 \alpha_2) + (\cos^2 \vartheta - \frac{1}{3}) \alpha_1 \alpha_2). \end{aligned} \quad (21)$$

Dabei wollen wir noch die Normierungsrelation

$$S^2 + D^2 = 1 \quad (22)$$

zwischen den beiden Konstanten S und D fordern, die angeben, in welchem Grade der D -Zustand zur Eigenfunktion beigemischt ist. Wir setzen deshalb im folgenden auch

$$S = \cos \omega, \quad D = \sin \omega. \quad (23)$$

3. Energie und Quadrupolmoment des Deuterons.

Bei der Berechnung der Energie des Deuteron-Grundzustandes mit Hilfe des Operators (9) und der Eigenfunktion (21) tritt infolge der Spin-Bahn-Kopplung außer den Gliedern mit S^2 und D^2 auch ein gemischtes Glied mit SD auf, dessen Koeffizient proportional $u_2 - 3v_2$ ist. Im einzelnen ergeben sich folgende Ausdrücke: Die Energie läßt sich schreiben

$$E = C_1 \cos^2 \omega - 2 C_2 \cos \omega \sin \omega + C_3 \sin^2 \omega, \quad (24)$$

wobei die Koeffizienten C_i die Bedeutung haben:

$$\left. \begin{aligned} C_1 &= \frac{\hbar^2}{M} \cdot 4\pi \int_0^\infty dr r^2 \left(\frac{d\psi_S}{dr} \right)^2 - 4\pi \int_0^\infty dr r^2 F(r) \psi_S^2(r), \\ 2C_2 &= \frac{59}{45} (w_2 - 3v_2) \cdot 4\pi \int_0^\infty dr r^2 F(r) \psi_S(r) \psi_D(r), \\ C_3 &= \frac{\hbar^2}{M} \left[\frac{34}{45} 4\pi \int_0^\infty dr r^2 \left(\frac{d\psi_D}{dr} \right)^2 + \frac{52}{15} 4\pi \int_0^\infty dr r^2 \psi_D^2(r) \right] \\ &\quad - \left[\frac{8}{9} - \frac{74}{135} (w_2 - 3v_2) \right] \cdot 4\pi \int_0^\infty dr r^2 F(r) \psi_D^2(r). \end{aligned} \right\} \quad (25)$$

Dabei sind die Normierungsrelationen zu berücksichtigen

$$4\pi \int_0^\infty dr r^2 \psi_S^2(r) = 1 \quad \text{und} \quad 4\pi \cdot \frac{34}{45} \int_0^\infty dr r^2 \psi_D^2(r) = 1. \quad (26)$$

Für das Quadrupolmoment

$$q = \overline{3z^2 - r^2} = \sum_{\sigma} \int d\tau \Psi^* (3z^2 - r^2) \Psi \quad (27)$$

ergibt sich der Ausdruck

$$q = \frac{4}{15} \cos \omega \sin \omega Q_1 - \frac{68}{315} \sin^2 \omega Q_2 \quad (28)$$

mit den Abkürzungen

$$\left. \begin{aligned} Q_1 &= 4\pi \int_0^\infty dr r^4 \psi_S(r) \psi_D(r), \\ Q_2 &= 4\pi \int_0^\infty dr r^4 \psi_D^2(r). \end{aligned} \right\} \quad (29)$$

Damit haben wir alle für die Diskussion erforderlichen Formeln zusammengetragen.

Das Mischungsverhältnis D/S bzw. der Winkel ω folgt aus der Bedingung

$$\frac{\partial E}{\partial \omega} = (C_3 - C_1) \sin 2\omega - 2C_2 \cos 2\omega = 0 \quad (30)$$

zu

$$\tan 2\omega = \frac{2C_2}{C_3 - C_1}. \quad (31)$$

Wir haben nun zwei verschiedene Schlußmöglichkeiten für alle nachfolgenden Überlegungen:

Fall a). Aus der Tatsache, daß das experimentell gemessene Quadrupolmoment $q = + 2 \cdot 10^{-27} \text{ cm}^2$ rund 100mal kleiner ist als der Querschnitt des Deuterons, schließen wir, daß die Spin-Bahn-Kopplung nur ein kleines Korrekturglied ist, wie es z. B. anzunehmen wäre, wenn es sich lediglich um eine relativistische Korrektur handelte. Dann wird $\omega \ll 1$ und wir dürfen in (31) auf der linken Seite einfach 2ω schreiben. Entsprechende Vereinfachung von (24) führt auf

$$E = C_1 - \frac{C_2^2}{C_3 - C_1}, \quad (32)$$

d. h. die Energie wird erst in zweiter Ordnung durch das Korrekturglied beeinflusst. Wir können daher die bisherige Theorie des Deuterons und der Kernkräfte im wesentlichen aufrechterhalten. Für das Quadrupolmoment genügt die Beschränkung auf das erste Glied in (28):

$$q = \frac{4}{15} Q_1 \frac{C_2}{C_3 - C_1}. \quad (33)$$

Wählen wir insbesondere den speziellen Kraftansatz

$$F(r) = -Ae^{-br} \quad (34)$$

mit $b = 1,3 \text{ El.Rad.}^{-1}$, so stimmt folgende Näherung für die Eigenfunktion ψ_S ausgezeichnet mit der exakten Lösung überein¹⁾:

$$\psi_S = \frac{(\alpha b)^{3/2}}{\sqrt{8\pi}} e^{-\frac{1}{2}\alpha b r} \quad (35)$$

mit $\alpha = 1,34$. Für den D -Zustand schreiben wir genähert

$$\psi_D = \frac{(\alpha b)^{7/2}}{\sqrt{2176\pi}} r^2 e^{-\frac{1}{2}\alpha b r}. \quad (36)$$

Dann ergibt sich durch Ausrechnung der Integrale schließlich

$$\underline{w_2 - 3v_2 = 0,06_3.} \quad (37)$$

Fall b). Wollen wir im Sinne der Theorie von Yukawa eine große Spin-Bahn-Kopplung haben, so ist dies, wie in amerikanischen Kurzmitteilungen (a. a. O.) schon bemerkt worden ist, mit dem kleinen gemessenen Wert des Quadrupolmoments nur dann vereinbar, wenn die beiden Glieder in Gleichung (28) sich gegenseitig nahezu aufheben. Eine numerische Durchrechnung unter denselben Voraussetzungen wie in Gleichung (34) bis (36) ergibt dann einen Winkel $\omega = 19,2^\circ$. Die Beteiligung des D -Zustandes ist dann schon beträchtlich, so daß ein Einfluß auf die Bindungsenergie nicht mehr vernachlässigt werden darf. Infolgedessen muß jetzt

¹⁾ Unveröffentlichte Rechnung des Verfassers.

der „Radius“ des Deuterons, also die Konstante α durch ein Variationsverfahren neu bestimmt werden.

Die numerische Durchführung geschah so, daß zunächst ω mit Hilfe des obigen Wertes von $\alpha = 1,34$ bestimmt wurde, und dann die Gleichungen

$$\frac{\partial E}{\partial \omega} = 0, \quad E = -2,31 \text{ TME} \quad \text{und} \quad \frac{\partial E}{\partial \alpha} = 0 \quad (38)$$

ausführlich aufgeschrieben wurden. Sie stellen drei inhomogene lineare Gleichungen für die beiden Unbekannten A und $A(w_2 - 3v_2)$ dar. Damit sie eine Lösung haben, muß die Determinante verschwinden, eine Bedingung, aus der zunächst $\alpha = 1,478$ abgeleitet wurde. Die Verfälschung des Winkels ω durch den ursprünglich benutzten Wert $\alpha = 1,34$ ist nicht beträchtlich. Die Lösung des Gleichungssystems ergibt nunmehr die Werte:

$$\underline{A = -28,3} \quad \text{und} \quad \underline{w_2 - 3v_2 = +3,16}. \quad (39)$$

Das Vorzeichen, das bei den früheren Rechnungen die Bindung liefernden Terms ist jetzt also gerade umgekehrt, die Bindung wird durch das überwiegende Glied geliefert, das die Spin-Bahn-Kopplung enthält.

Wir ziehen zum Vergleich noch den ^{31}S -Zustand heran, den man sowohl als angeregten Zustand des Deuterons wie als tiefsten Zustand des Systems aus zwei Protonen kennt, und der ein reiner S -Zustand sein muß, da er aus Streuversuchen mit relativ langsamen Teilchen erschlossen ist. Hier wird das Potential nach (8b)

$$^{31}V = -kF(r) = -kAe^{-br}.$$

Nun wissen wir experimentell, daß $kA \approx 18 \text{ TME}$. ist, also folgt jetzt nicht mehr $k \approx \frac{1}{2}$ wie früher, sondern

$$\underline{k = -0,64}. \quad (40)$$

Wir können daher im Falle b) als allgemeinsten Ausdruck für das Potential angeben:

$$V = 28,3 e^{-1,3r} \left\{ [3,16 + 3v_2 + (\vec{\sigma}_1 \vec{\sigma}_2) v_2] \left[\frac{(\vec{r} \vec{\sigma}_1)(\vec{r} \vec{\sigma}_2)}{r^2} - \frac{1}{3}(\vec{\sigma}_1 \vec{\sigma}_2) \right] + (\vec{\sigma}_1 \vec{\sigma}_2) [-0,41 + 0,077(\vec{\sigma}_1 \vec{\sigma}_2)] \right\}. \quad (41)$$

Eine Bestimmung auch des letzten noch frei bleibenden Parameters v_2 ist aus dem bisher vorliegenden Material wohl noch nicht möglich.

Insbesondere ist es interessant festzustellen, daß der naheliegende Grenzübergang $A \rightarrow 0$ und $w_2 - 3v_2 \rightarrow \infty$, so daß das Produkt $A(w_2 - 3v_2)$ endlich bleibt, nicht mit dem Bau der schweren Atomkerne vereinbar ist.

Die Linienbreiten der HCl-Banden.

Von Einar Lindholm in Stockholm.

Mit 3 Abbildungen. (Eingegangen am 19. Juni 1939.)

Im folgenden werden Messungen der Linienbreiten der HCl-Bande bei 9152 Å mitgeteilt, welche zeigen, daß die *P*-Linien etwas breiter als die *R*-Linien sind. Die Linienbreiten werden theoretisch berechnet. Hierbei sind nicht nur die Richteffekte berücksichtigt worden, sondern auch die Dispersions- und Induktionseffekte sind angenähert behandelt worden. Es zeigt sich, daß der Unterschied der *P*- und *R*-Zweige auf dem Unterschied der Trägheitsmomente im unteren und oberen Kernschwingungszustand beruht. Ein Vergleich mit älteren Messungen an den langwelligeren Rotationsschwingungsbanden ist unternommen worden. Die Breiten der reinen Rotationslinien werden berechnet, wobei Übereinstimmung zwischen den quantenmechanischen Intensitäten der Rotationslinien und Czernys Messungen erstmals erzielt wird.

Die einzigen einfachen linearen Moleküle, die ein großes Dipolmoment besitzen, sind HCN und HCl. In einer früheren Arbeit ¹⁾ hat der Verfasser die Linienbreiten von HCN gemessen und theoretisch aufzuklären versucht. Die vorliegende Arbeit enthält eine analoge Untersuchung über HCl mit Messungen an der 4—0-Bande bei 9152 Å.

Experimentelles.

Die Aufnahmen sind mit einem 6,5 m-Konkavgitter mit der Dispersion 1,8 Å/mm gemacht. Die Absorptionsstrecke war 27 m und der Druck 3,5 Atm. Als Platten wurden Agfa 950 verwendet. Mit einem Spalt von 0,1 mm betrug die Expositionszeit 40 Stunden. Das Absorptionsrohr war aus Stahl und war innen etwas verrostet. Um gegen HCl bei dem hohen Druck beständig zu werden, wurde es innenseitig zweimal mit einer Chlorkautschukfarbe angestrichen. Die beiden Glasfenster an den Enden wurden durch Gummiringe abgedichtet. Die Nadelventile waren aus Monelmetall mit Nadeln aus rostfreiem Stahl. Der Chlorwasserstoff wurde aus einer Bombe entnommen. Bei der Füllung wurde die Chlorkautschukfarbe heftig angegriffen, wobei unter Braunfärbung viel HCl absorbiert wurde. Nach einigen Tagen war die Reaktion beendet; dann blieb der Druck während 6 Monate praktisch konstant.

Die Platten wurden in einem Registrierphotometer von Chalongs-konstruktion mit Übersetzung 1:5 photometriert. Die Photometrierung

¹⁾ E. Lindholm, ZS. f. Phys. **109**, 223, 1938; im Text mit I bezeichnet.

bereitete erhebliche Schwierigkeiten wegen der Schwäche der Linien. Trotz aller Vorsichtsmaßregeln¹⁾ hatten die Platten kleine weiße Flecke, die bei der Photometrierung viel größere Ausschläge als die Bandenlinien verursachten. Deshalb wurden auf die Rückseite der Platte kleine gleich breite Streifen von schwarzem photographischem Papier geklebt, so daß die Bandenlinien und die Streifen senkrecht zueinander standen und die Flecke von den Streifen vollständig verborgen waren. Die Streifen hatten natürlich keinen Einfluß auf die Photometerkurve, verhinderten aber vollständig den schädlichen Einfluß der Flecke. In dieser Weise konnten nicht nur die „weißen Flecke“ sondern auch viel kleinere Unregelmäßigkeiten in der Schwärzung der Platte ausgeglichen werden. Die Halbwertsbreiten wurden mit Millimeterskala auf den Registrierkurven gemessen.

Die Ergebnisse gehen aus Fig. 1 hervor. Wir sehen, daß die P-Linien breiter als die R-Linien sind. Linie R (4) ist von einer äußerst schwachen Wasserdampf-
linie seitlich überlagert, und die wirkliche Breite ist daher etwas kleiner als die gemessene.

Zur Bestimmung der Schwärzungskurve wurde mit einem Plangitter mit Stufenspalt eine Aufnahme gemacht. Aus dieser ging hervor, daß trotz der langen Absorptionsstrecke die maximale Absorption höchstens 4 % betrug, woraus folgt, daß Reduktion auf unendlich kurze Absorptionsstrecke unnötig ist, und daß die Schwärzungskurve innerhalb dieses kleinen Gebietes als linear betrachtet werden kann. Eine Verlängerung der Absorptionsstrecke war unmöglich, weil die Schwärzung dann ungenügend wurde.

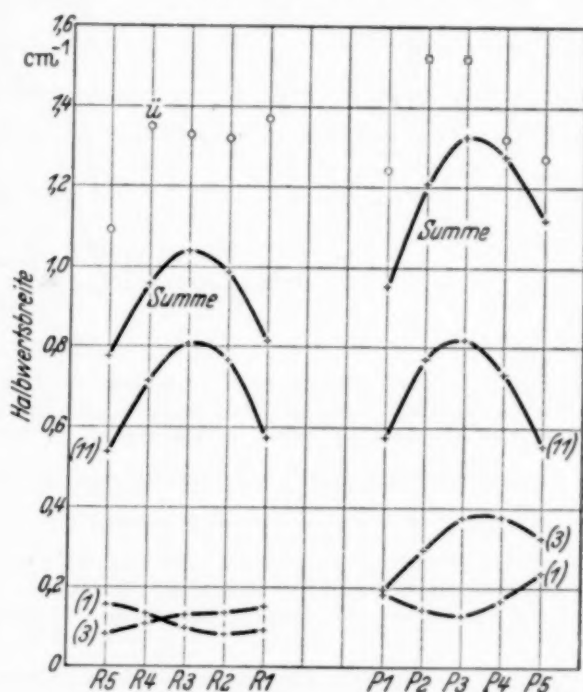


Fig. 1. Die Kreise geben die beobachteten und die Kurve „Summe“ die theoretisch berechneten Halbwertsbreiten bei 3,5 Atm. an. Die anderen Kurven sind im Text erklärt. Linie R (4) ist überlagert und daher zu breit.

¹⁾ Während der Hypersensibilisierung und der Entwicklung wurde die Platte mit einem Wattebausch abgerieben; das Trocknen der sensibilisierten Platte geschah in staubfreier Luft.

Wenn auch die Spaltweite recht groß war (0,10 mm), so dürfte sie doch keinen wesentlichen Einfluß auf die gemessenen Linienbreiten haben. Die

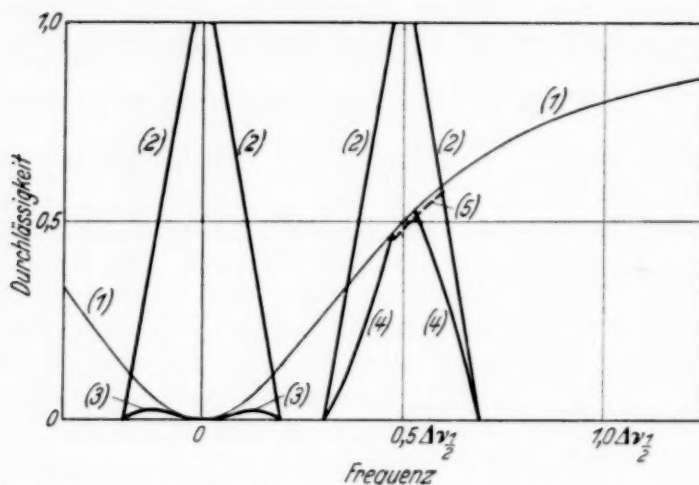


Fig. 2. (1) zeigt die wahre Durchlässigkeit in einer schwachen Linie mit Dispersionsverteilung als Funktion der Frequenz. (2) zeigt die Energieverteilung in den Spalten. (3) ist die resultierende Durchlässigkeit in der Linienmitte und (4) die beim „Halbwert“ der Intensität. Das Verhältnis der Flächen $\frac{(4) - (3)}{(2) - (3)}$ ist die beobachtete Durchlässigkeit bei $\nu = \frac{\Delta\nu_{1/2}}{2}$ und beträgt 0,48. Weil die Spalte die Form der Linie nicht wesentlich verändern, sind die wahre Durchlässigkeit (1) und die beobachtete Durchlässigkeit (5) zwei angenähert parallele Kurven. Aus der Figur geht hervor, daß die beobachtete Halbwertsbreite etwa 4% größer als die wahre Halbwertsbreite ist.

Weite des Photometerspalts betrug 0,13 mm. Wenn wir paralleltrapezförmige Energieverteilung in den Spalten annehmen ¹⁾, berechnen wir leicht graphisch (siehe Fig. 2), daß der verbreiternde Einfluß der Spalte nur etwa 4% beträgt.

Theoretisches.

Weil HCl wie HCN ein großes permanentes Dipolmoment hat, werden wir die theoretischen Berechnungen der Linienverbreiterungen in derselben Weise durchführen wie früher für HCN (Lindholm, I), und wir wollen dieselben Bezeichnungen wie dort verwenden. Obwohl aber HCl ein einfacheres Molekül als HCN ist, werden die Rechnungen hier verwickelter, weil der Unterschied der Trägheitsmomente im Grundzustand und im angeregten Kernschwingungszustand groß ist ²⁾.

Richteffekt. Vor der Absorption gilt natürlich Formel (6) in Arbeit I für die Störungsenergie $\epsilon_{J,J'}$ zwischen zwei Molekülen mit den Rotationsquantenzahlen J und J'

$$\epsilon_{J,J'} = \frac{1}{R^6} \cdot \frac{4\pi^2 \mu^4 A}{3h^2 (\Delta^2 - 1)},$$

¹⁾ D. M. Dennison, Phys. Rev. **31**, 503, 1928. — ²⁾ E. Lindholm, ZS. f. Phys., im Erscheinen.

wo R der Molekülabstand, μ das Dipolmoment und A das Trägheitsmoment sind und $\Delta = J' - J$ ¹⁾).

Nach der Absorption, wenn das eine Molekül sich in einem angeregten Kernschwingungszustand befindet, verwendeten wir in Arbeit I einen ähnlichen Ausdruck mit $\Delta + 1$ anstatt Δ (für P -Linien). Wenn aber der Unterschied der Trägheitsmomente groß ist, müssen wir die verwickelten Rechnungen von Margenau ²⁾ verwenden. Mit Formel (18) seiner Arbeit erhalten wir folgenden Ausdruck für die Halbwertsbreite im P -Zweig, die von reinem Richteffekt herrührt:

$$(\Delta \nu_{1/2})_{\text{Richteffekt}}^J = 2,2 \cdot (\bar{v})^{3/5} \cdot \left(\frac{8 \pi^2 \mu^4 A_0}{3 h^3} \right)^{2/5} \cdot \frac{N_1}{\sum_{J'=0}^{\infty} w_{J'}} \cdot \sum_{J'=0}^{\infty} w_{J'} \left[\frac{1}{(2J-1)(2J'+1)} \left\{ \left(\frac{1}{J} + \frac{A_0/A_4}{J'+1} \right)^{-1} + \left(\frac{1}{J-1} - \frac{A_0/A_4}{J'+1} \right)^{-1} - \left(\frac{1}{J} - \frac{A_0/A_4}{J'} \right)^{-1} - \left(\frac{1}{J-1} + \frac{A_0/A_4}{J'} \right)^{-1} \right\} + \frac{1}{2(\Delta^2 - 1)} \right]^{2/5}. \quad (1)$$

Hier bedeuten \bar{v} die mittlere relative Geschwindigkeit, N_1 die Gesamtzahl der Moleküle per cm^3 , A_0 das Trägheitsmoment im Grundzustand, A_4 das Trägheitsmoment im angeregten Kernschwingungszustand, und

$$w_{J'} = (2J' + 1) \cdot e^{-\frac{hc B J'(J'+1)}{kT}}.$$

Σ' bedeutet, daß die Summation die J -Werte $J-2$, $J-1$, J und $J+1$ nicht umfaßt. Im R -Zweig erhalten wir einen ähnlichen Ausdruck, wenn wir im rechten Glied J gegen $J+2$ vertauschen.

Wir können jedoch hier unsere früheren Rechnungen etwas verbessern. Wenn J und J' sehr verschieden sind, erhalten wir sehr kleine optische Durchmesser. Diese können aber nicht kleiner als der gaskinetisch bestimmte Durchmesser sein, der ja durch das Auftreten starker Abstoßungspotentiale definiert ist. Nach Landolt-Börnstein ist dieser Durchmesser $0,30 \cdot 10^{-7} \text{ cm}$.

Das Ergebnis ist in Fig. 1 als die Kurve (1) eingetragen. Wir sehen, daß die Kurve für den P -Zweig ein wenig höher als für den R -Zweig liegt.

Resonanz. Wir behandeln erst die beiden Fälle $\Delta = 0$ und $\Delta = -2$ im P -Zweig, und $\Delta = 0$ und $\Delta = +2$ im R -Zweig, wo vor der Absorption Richteffekt stattfindet, während nach der Absorption Rotationsresonanz eintritt, welche wegen der verschiedenen Trägheitsmomente im Grund-

¹⁾ F. London, ZS. f. Phys. **63**, 245, 1930. — ²⁾ H. Margenau, Rev. Mod. Phys. **11**, 11, 1939.

zustand und im angeregten Kernschwingungszustand unscharf wird. Wir führen die Rechnungen für $\Delta = 0$ im P -Zweig durch.

Die Gleichung (36) in Londons (l. c.) Arbeit können wir für großes R schreiben:

$$R^6 \cdot x = - \left(\frac{a_1^2}{\epsilon_1} + \frac{a_2^2}{\epsilon_2} + \frac{a_3^2}{\epsilon_3} \right) + \frac{a_4^2}{x - \epsilon_4},$$

wo in diesem Falle nach der Absorption

$$\epsilon_4 = 2hc(B' - B'') \cdot J.$$

Wenn wir über die Orientierungen mitteln, können wir mit guter Näherung setzen:

$$\frac{a_1^2}{\epsilon_1} + \frac{a_2^2}{\epsilon_2} + \frac{a_3^2}{\epsilon_3} = \frac{\pi^2 \mu^4 A}{3h^2} \quad \text{und} \quad \bar{a}_4^2 = \frac{\mu^4}{6}.$$

Diejenige Lösung dieser Gleichung zweiten Grades, welche im $\lim R \rightarrow \infty$ verschwindet, lautet, weil ϵ_4 hier negativ ist:

$$x = -\frac{\pi^2 \mu^4 A}{6h^2 R^6} + \frac{\epsilon_4}{2} + \sqrt{\frac{\epsilon_4^2}{4} + \frac{\epsilon_4 \pi^2 \mu^4 A}{6h^2 R^6} + \frac{\mu^4}{6R^6}}. \quad (2)$$

Wenn wir dies mit der Störungsenergie vor der Absorption kombinieren, erhalten wir den optischen Durchmesser ϱ als Wurzel der Gleichung

$$\frac{7\pi^4 \mu^4 A}{8h^3 \bar{\nu}} \cdot \frac{1}{\varrho^5} + 2\pi \int_{-\infty}^{\infty} \left[\sqrt{\frac{\epsilon_4^2}{4h^2} + \frac{\epsilon_4 \pi^2 \mu^4 A}{6h^4 \varrho^6} + \frac{\mu^4}{6h^2 \varrho^6}} + \frac{\epsilon_4}{2h} \right] dt = 1. \quad (3)$$

Für den R -Zweig bekommen wir Minuszeichen in (2) und (3), weil hier ϵ_4 positiv ist.

Die Berechnung des optischen Durchmessers müssen wir für jeden J -Wert im P -Zweig für $\Delta = 0$ und $\Delta = -2$ und im R -Zweig für $\Delta = 0$ und $\Delta = +2$ numerisch ausführen. Die Rechnung wird vereinfacht,

wenn man die Funktion $\int_0^{\infty} \left[\sqrt{1 + \frac{a}{(1+x^2)^3}} - 1 \right] dx$ einführt. Die entsprechenden Halbwertsbreiten sind in Fig. 1 als die Kurve (3) eingetragen. Wir sehen, daß die Kurve für den P -Zweig viel höher als für den R -Zweig liegt ¹⁾.

¹⁾ Die Behandlung in Arbeit I, S. 232, welche zur Formel (10) führte, ist nicht korrekt. Korrekte Rechnungen nach der obigen Methode ergeben eine kleine Erhöhung der Kurve (10) in Fig. 4 in Arbeit I, welche für $J = 2$ $0,06 \text{ cm}^{-1}$ beträgt, für $J = 5$ $0,12 \text{ cm}^{-1}$, für $J = 10$ $0,11 \text{ cm}^{-1}$, für $J = 16$ $0,05 \text{ cm}^{-1}$ und für $J = 20$ $0,02 \text{ cm}^{-1}$. Die Kurve „Summe“ wird entsprechend erhöht. Die Übereinstimmung zwischen Theorie und Experiment dürfte hierdurch etwas verbessert worden sein.

In den Fällen $\Delta = 1$ und $\Delta = -1$ befinden sich bei Resonanz beide Moleküle im Schwingungsgrundzustand und wir können die Rechnungen in Arbeit I verwenden. Jedoch müssen wir für den Richteffekt nach der Absorption den komplizierteren Ausdruck (Margenau, l. c.) verwenden. Bei den Rechnungen sind die Abweichungen des Koeffizienten vor $1/R^3$ für kleine J -Werte berücksichtigt worden. Dagegen ist der winzige Unterschied zwischen den Trägheitsmomenten von HCl^{35} und HCl^{37} vernachlässigt worden¹⁾. Die Ergebnisse sind in Fig. 1 als Kurve (11) eingetragen.

Dispersionseffekt. Es ist natürlich unmöglich, die Dispersionskräfte mit demselben Grad von Genauigkeit wie die Richteffekte verschiedener Art zu berechnen. Jedoch wollen wir hier versuchen, eine grobe Schätzung zu machen. Erstens wollen wir zeigen, daß die durch Dispersionseffekt hervorgerufenen Breiten keineswegs von größerer Größenordnung als die von den Richteffekten verursachten sein können. Zweitens wollen wir eine approximative Berechnung der Energiedifferenz $\Delta \epsilon$ durchführen.

Es ist vielfach hervorgehoben worden, daß bei den van der Waalsschen Kräften der Dispersionseffekt von viel größerer Bedeutung als die Richteffekte ist²⁾. Bei den Linienverbreiterungen ist dies dagegen nicht der Fall. Im extremen Falle, wo die Dispersionskräfte vor der Absorption nach London gegeben und nach der Absorption gleich Null sind, und wo keine anderen Kräfte vorhanden sind, können wir die Linienverbreiterungen berechnen. Wir finden $0,91 \text{ cm}^{-1}$, was etwas kleiner als die früher berechneten Halbwertsbreiten ist.

Die folgende Berechnung der Energiedifferenz $\Delta \epsilon$ erfordert zwar viele Approximationen, dürfte aber in demselben Maße korrekt sein, wie die gewöhnlichen Rechnungen zum Franck-Condon-Prinzip richtig sind³⁾. Die Energiestörung durch Dispersionseffekt ist von London berechnet worden [l. c., Formel (7)]. Der Unterschied $\Delta \epsilon$ der Energiestörungen vor und nach der Absorption ist demnach im P -Zweig:

$$\Delta \epsilon = -\frac{6}{R^6} \mathfrak{M} \left[\sum_{\substack{n, v, J, \\ n', v', J'}} \frac{(n, 0 J | \mu_z | n, v, J)^2 (n, 0 J' | \mu_z | n', v', J')^2}{E, + E' - E_{n''} - E_{n'''}} - \sum_{\substack{n, v, J, \\ n', v', J'}} \frac{(n, 4 J - 1 | \mu_z | n, v, J)^2 (n, 0 J' | \mu_z | n', v', J')^2}{E, + E' - E_{n''} - E_{n'''}} \right]. \quad (4)$$

¹⁾ Vgl. H. Kallmann u. F. London, ZS. f. phys. Chem. (B) **2**, 207, 1929. —

²⁾ F. London, Trans. Faraday Soc. **33** (2), 8, 1937; W. W. Watson, Journ. phys. Chem. **41**, 62, 1937. — ³⁾ E. Hutchisson, Phys. Rev. **36**, 410, 1930; W. Finkelburg, ZS. f. Phys. **99**, 798, 1936; O. Bewersdorff, ebenda **103**, 598, 1936.

Hier bedeuten R den Molekülabstand, \mathfrak{M} Mittelwertbildung über die Orientierungen, $n_{,,}$ und n , den unangeregten bzw. angeregten Elektronenzustand, $E_{,,}$ und E' die zugehörigen totalen Energien des störenden Moleküls und μ_z die z -Komponente des Moments, wobei die z -Achse durch die beiden Moleküle geht. Bei der Summierung berücksichtigen wir nur große Energiesprünge. Diese Energiesprünge sind von Price¹⁾ untersucht worden und Larsén²⁾ hat ihre f -Werte gemessen.

In den Nennern können wir die Kernschwingungs- und Rotationsenergien gegen die Elektronenenergien vernachlässigen³⁾. Deshalb erhalten wir folgende Summation als Faktoren in (4):

$$\sum_v [(n_{,,} 0 | \mu_z | n, v)^2 - (n_{,,} 4 | \mu_z | n, v)^2].$$

In einer ${}^1H - {}^1\Sigma$ -Bande ist ja die Rotationsübergangswahrscheinlichkeit von J angenähert unabhängig⁴⁾.

Wir nehmen jetzt an⁵⁾, daß der Übergangsmoment $(n_{,,} | \mu_z | n)$, das bei der Integration über die Elektronenzustände erhalten wird, vom Kernabstand r unabhängig ist, und erhalten

$$(n_{,,} | \mu_z | n)^2 \left[\sum_v \left[\int R_0 R_v, dr \right]^2 - \sum_v \left[\int R_4 R_v, dr \right]^2 \right],$$

wobei R_0 und R_v die Kernschwingungsfunktionen im unangeregten bzw. angeregten Elektronenzustand bedeuten. Nach der Arbeit von Norling [l. c. (5)] ist jede Summe gleich Eins, weshalb $\Delta\epsilon$ nach (4) gleich Null ist. Also soll nach den gegebenen Voraussetzungen der Dispersionseffekt keinen Einfluß auf die Linienbreite ausüben. Inwieweit diese Voraussetzungen korrekt sind, läßt sich nicht sagen. Jedoch macht der Erfolg der Methode (Norling, l. c.) in anderen Fällen es wahrscheinlich, daß der Einfluß des Dispersionseffekts gering ist.

In genau derselben Weise können wir zeigen, daß auch der Induktionseffekt von untergeordneter Bedeutung sein muß.

Vergleich mit den Messungen. In Fig. 1 ist die Summe der Beiträge zur berechneten Linienbreite als Kurve „Summe“ eingetragen. Erstens sehen wir, daß die gemessenen und berechneten Linienbreiten größenordnungsgemäß recht gut übereinstimmen. Zweitens sehen wir, daß die

¹⁾ W. C. Price, Proc. Roy. Soc. London (A) **167**, 216, 1938. — ²⁾ T. Larsén, Diss. Lund 1939. — ³⁾ H. Margenau, Phys. Rev. **49**, 596, 1936. — ⁴⁾ Für $J = 1$ ist diese Annahme nicht ganz korrekt. Möglicherweise kann hierdurch den abweichenden Wert von R (1) (Fig. 1) erklärt werden. — ⁵⁾ F. Norling, ZS. f. Phys. **106**, 185, 1937.

gefundenen Unterschiede zwischen den Breiten in den P - und R -Zweigen sich erklären lassen, obgleich die theoretischen Unterschiede etwas größer als die experimentellen sind. Drittens beobachten wir die Variation mit J , welche verursacht, daß $R(5)$, $P(1)$ und $P(5)$ kleinere Breiten als die übrigen Linien haben.

Die Linienbreiten der reinen Rotationslinien. Jetzt, wo wir die Gültigkeit unserer theoretischen Berechnungen der Linienbreiten im photographischen Ultrarot bestätigt haben, können wir sie natürlich dazu verwenden, die Linienbreiten der reinen Rotationslinien zu berechnen. Wir wollen die Rechnungen nur kurz andeuten und verwenden dabei eine andere Numerierung als in den früheren Arbeiten: die Linie J bedeutet Übergang von J zu $J + 1$.

Richteffekt. Wir können Formel (7) in Arbeit I verwenden, wenn wir in der Parenthese schreiben:

$$\left[\frac{1}{(\Delta - 1)^2 - 1} - \frac{1}{\Delta^2 - 1} \right].$$

Ein Rotationsübergang ist ja einer R -Linie ähnlich.

Resonanz. Durch einen Rotationsübergang wird das Trägheitsmoment nicht verändert, und deshalb findet auch in den Fällen $\Delta = 0$ und $\Delta = -2$ scharfe Resonanz (nach der Absorption) statt. Anstatt der Formeln (10) und (12) in Arbeit I erhalten wir daher:

$$(\Delta \nu_{1/2})_{\text{Resonanz}}^J = \bar{\nu} \cdot \frac{N_1}{\sum_{J'=0}^{\infty} w_{J'}} \cdot [1,364 \cdot 10^{-14} \cdot (w_{J-1} + w_{J+2}) + 1,357 \cdot 10^{-14} \cdot (w_J + w_{J+1})].$$

Tabelle der berechneten Halbwertsbreiten der Rotationslinien bei 1 Atm.

$J =$	5	6	7	8	9
$\Delta \nu_{1/2} \text{ cm}^{-1} \dots\dots\dots$	0,324	0,232	0,157	0,104	0,069

Die absoluten Intensitäten der Rotationslinien. Einige der Rotationslinien von HCl hat Czerny¹⁾ gemessen, und er teilt eine Durchlässigkeitskurve des HCl in dem Gebiet der Absorptionsmaxima 7, 8 und 9 mit. Er behauptet, daß infolge der relativ großen Breite der Spektrometerspalte nichts Exaktes über die Intensität der Absorption oder die Breite der

¹⁾ M. Czerny, ZS. f. Phys. **34**, 227, 1925.

Linien aus der Figur entnommen werden kann. Aber trotzdem haben Tolman und Badger¹⁾ Czernys Messungen verwendet, um die Übergangswahrscheinlichkeiten für Absorption B_{ij} für die Rotationslinien zu berechnen. Weil sie die Linienbreiten nicht kannten, erhielten sie Übergangswahrscheinlichkeiten, die um einen Faktor von 10 bis 20 kleiner als die theoretisch berechneten waren. Badger²⁾ hat neue Messungen unter Variation des Drucks gemacht, und er hoffte, durch Extrapolation zum Drucke Null korrekte Übergangswahrscheinlichkeiten zu erhalten. Weil aber bei den von Badger verwendeten Drucken die Linienbreite dem Druck angenähert proportional ist, erhielt er eine nahezu geradlinige Druck-Absorptions-Kurve mit einer kleinen Krümmung, die von der dreieckigen (Dennison, l. c.) Energieverteilung in den Spalten herrühren dürfte. Daher erhielt er eine Übergangswahrscheinlichkeit, die nur 4 % vom theoretischen Wert betrug. Leider teilt er die Spaltweite in Wellenlängenmaß nicht mit, weshalb wir hier nur Czernys Messungen mit unseren theoretischen Berechnungen vergleichen können.

Nach Badger ist die Übergangswahrscheinlichkeit $B_{J,J+1}$:

$$B_{J,J+1} = \frac{8\pi^3\mu^2}{3h^2} \cdot \frac{J+1}{2J+1}.$$

In der Linie nehmen wir Dispersionsverteilung an:

$$K_\nu = \frac{C}{(\nu - \nu_0)^2 + \left(\frac{\Delta\nu_{1/2}}{2}\right)^2},$$

wo C eine Konstante, K_ν den Absorptionskoeffizienten und $\Delta\nu_{1/2}$ die Halbwertsbreite, die oben berechnet worden ist, bedeuten. Die Konstante C können wir nach Tolman und Badger (l. c., S. 389) bestimmen:

$$B_{J,J+1} = \frac{C}{h N_J \nu_0 \left(1 - e^{\frac{h\nu_0}{kT}}\right)} \int K_\nu d\nu.$$

Die wahre Durchlässigkeit $e^{-K_\nu \cdot l}$ ist in Fig. 3 als Funktion der Wellenlänge gezeichnet. Die Breite der beiden Spektrometerspalte betrug nach Czerny 2,32 μ . Wenn wir dreieckige Energieverteilung in den Spalten annehmen, können wir die beobachtete Durchlässigkeit graphisch berechnen.

¹⁾ R. C. Tolman u. R. M. Badger, Phys. Rev. **27**, 383, 1926. — ²⁾ R. M. Badger, Proc. Nat. Acad. Amer. **13**, 408, 1927.

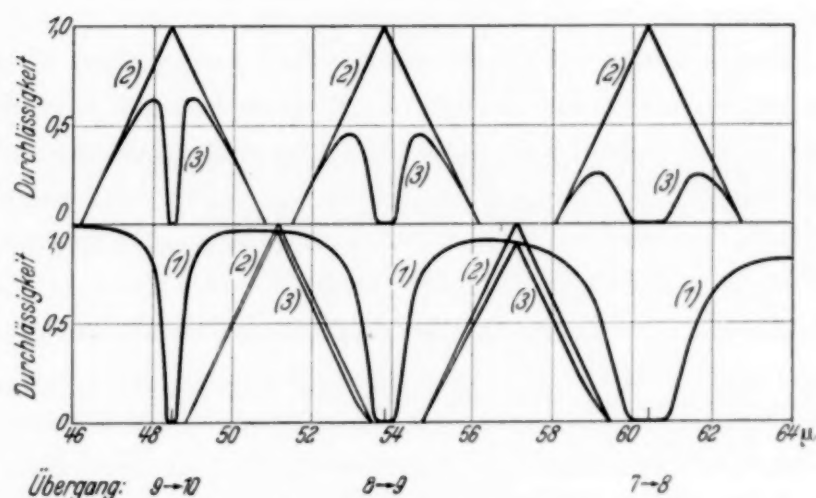


Fig. 3. (1) bedeutet die wahre Durchlässigkeit $e^{-K_v \cdot l}$ für die von Czerny gemessenen Linien. (2) zeigt die dreieckige Energieverteilung in den Spalten. (3) sind die resultierenden Intensitäten, deren Flächen Czernys Messungen entsprechen. Wegen der Deutlichkeit ist die Figur in zwei Teilen gezeichnet. Die Halbwertsbreite $\Delta \nu_{1/2}$ der Linie $8 \rightarrow 9$ beträgt auf der Figur nur etwa 0,1 mm.

Tabelle der Durchlässigkeiten.

$\mu =$	48,49	51,15	53,83	57,10	60,40
Übergang	$9 \rightarrow 10$		$8 \rightarrow 9$		$7 \rightarrow 8$
Berechnet	0,73	0,95	0,50	0,87	0,24
Czerny	0,55	0,84	0,42	0,82	0,28

In der Tabelle sind die hier berechneten Durchlässigkeiten zusammen mit den Messungen von Czerny für die Maxima und Minima aufgeführt. Die Übereinstimmung dürfte als befriedigend betrachtet werden können. Hierdurch ist also bewiesen, daß zwischen den quantenmechanisch berechneten Intensitäten der Rotationslinien und den Messungen keine Diskrepanz besteht ¹⁾.

Die somit erhaltene Übereinstimmung können wir weiter als eine Stütze für die Richtigkeit unserer Berechnungen der Linienbreite betrachten.

Vergleich mit anderen Messungen. Natürlich können wir auch die Linienbreiten in den langwelligeren Rotationsschwingungsbanden be-

¹⁾ Eine zweite Diskrepanz, die im Rotationsspektrum besteht, ist die nicht exakte Übereinstimmung (M. Czerny, ZS. f. Phys. **45**, 481, 1927) des B -Wertes mit dem B -Wert, den man aus den Rotationsschwingungsbanden erhält. Wenn man mit den Konstanten aus dem Rotationsschwingungsspektrum (E. Lindholm, ZS. f. Phys., im Erscheinen) die Lagen der Rotationslinien berechnet, so zeigt ein Vergleich mit Czernys Messungen, daß diese im Mittel $0,31 \text{ cm}^{-1}$ langwelliger als berechnet sind. Vielleicht ist dies durch die Unsymmetrie der Linien zu erklären, die aus Fig. 3 deutlich hervorgeht, und die auf Überlagerung vom Flügel der benachbarten Linie mit kleinerem J und größerer Intensität beruht.

rechnen, und zwar finden wir etwa dieselben Breiten wie in der Bande bei 9152 Å. Das bedeutet aber, daß wir die hier mitgeteilten Messungen mit den Messungen an jenen Banden vergleichen können, und daß wir daher Breiten von im Mittel $0,38 \text{ cm}^{-1}$ bei 1 Atm. zu erwarten haben.

Die Linienbreiten der Banden bei $3,46 \mu$ und $1,76 \mu$ sind Gegenstand vieler Messungen gewesen¹⁾. Die verwendeten Meßmethoden sind von Bartholomé und Matheson kritisiert worden²⁾. Die Meßergebnisse verschiedener Forscher weichen voneinander erheblich ab. Die ältesten Messungen ergaben viel zu große Breiten. Bourgin führte Messungen bei verschiedenen Schichtdicken mit kleiner Dispersion aus. In seiner ersten Arbeit berechnete er dann die Linienbreite unter der Voraussetzung, daß die Isotopendublette eine einfache Linie mit Dispersionsform sei, und erhielt $0,7 \text{ cm}^{-1}$. In seiner zweiten Arbeit dagegen berücksichtigte er, daß die Isotopenaufspaltung viel größer als die Linienbreite ist, und erhielt dann $0,4 \text{ cm}^{-1}$, d. h. exakt den von uns erwarteten Wert. Dennisons Berechnungen stützen sich auf Messungen von Paton, die aber nur bei einer Schichtdicke ausgeführt waren, und auf die ersten Ergebnisse von Bourgin. Er berücksichtigte nicht die Isotopenaufspaltung und erhielt daher $0,56 \text{ cm}^{-1}$. Das Ziel der Arbeit von Dunham war ein Vergleich von Intensitäten mit Bourgins erster Arbeit, und wir brauchen daher seine Linienbreiten nicht zu berücksichtigen. Becker hat genaue Messungen mit recht großer Dispersion aber nur mit einer Schichtdicke gemacht. Er findet $0,69 \text{ cm}^{-1}$, also einen erheblich größeren Wert als den von uns erwarteten. Grasse hat eine Übersicht über frühere Messungen mitgeteilt, berücksichtigt aber nicht die zweite Arbeit von Bourgin.

Also finden wir, daß unsere theoretischen Berechnungen ebenso gut mit den Messungen von Bourgin an der Bande bei $3,46 \mu$ wie mit den hier mitgeteilten Messungen übereinstimmen.

Herrn Prof. E. Hulthén, der die Apparatur zur Verfügung gestellt hat, danke ich herzlichst für freundliches Interesse und wertvolle Diskussionen.

Stockholm, Physikalisches Institut der Universität, Juni 1939.

¹⁾ G. Becker, ZS. f. Phys. **34**, 255, 1925; D. G. Bourgin, Phys. Rev. **29**, 794, 1927; **32**, 237, 1928; D. M. Dennison, ebenda **31**, 503, 1928; J. L. Dunham, ebenda **34**, 438, 1929; H. Becker, ZS. f. Phys. **59**, 583, 1929; W. Grasse, ebenda **89**, 261, 1934. — ²⁾ E. Bartholomé, ZS. f. phys. Chem. (B) **23**, 131, 1933; L. A. Matheson, Phys. Rev. **40**, 813, 1932.

Zur Theorie des elektrischen Durchschlags kristallischer Isolatoren¹⁾.

Von **Walter Franz** in Königsberg i. Pr.

Mit 10 Abbildungen. (Eingegangen am 1. Juli 1939.)

Die Ionisationstheorie und die „wellenmechanische“ Theorie des elektrischen Durchschlags werden rechnerisch verfolgt und das Ergebnis besprochen. — Damit nach v. Hippels Theorie die Leitungselektronen des Isolators zur Stoßionisation gelangen, benötigt man Feldstärken von einigen 10^6 Volt/cm, welche bei hohen Temperaturen etwa $\sim \sqrt{T}$ oder $\sim T$ anwachsen, je nach der Breite der erlaubten und verbotenen Energiebänder. Ein kritischer Vergleich dieses Ergebnisses mit einer Rechnung von Fröhlich wird durchgeführt. — Nach der wellenmechanischen Theorie erlahmt die Wirkung der Braggschen Reflexionen der Elektronenwellen bei Feldstärken von einigen 10^6 Volt/cm (deren Wert von der Temperatur unabhängig ist), so daß der Isolator zum Leiter wird und Durchschlag eintritt. — Die Größenordnung der Durchschlagsfeldstärke stimmt nach beiden Theorien mit der Erfahrung überein. Obwohl sich die beiden Theorien bez. der Temperaturabhängigkeit wesentlich unterscheiden, kann man nicht angeben, ob und in welchem Temperaturbereich die eine oder andere Theorie zutreffend ist, da die nötigen experimentellen Unterlagen zur Zeit noch fehlen.

Einleitung.

Für jeden Nichtleiter der Elektrizität gibt es eine bestimmte elektrische Feldstärke, bei welcher er seine isolierenden Eigenschaften verliert und von einem Funken durchschlagen wird. Diese „Durchbruchfeldstärke“ hängt im allgemeinen außer vom Material auch von der Dicke der isolierenden Schicht ab, ferner von der Temperatur und unter Umständen von der Vorgeschichte. Während der *Gasdurchschlag* als Stoßionisation gut verstanden werden kann, ist der Durchschlag durch *feste* Isolatoren nur zum Teil geklärt; der Fall des *flüssigen* Isolators ist bisher kaum behandelt und soll auch bei uns außer Betracht bleiben.

Im festen Isolator gibt es zwei verschiedene Arten von Durchschlag, nämlich:

1. Den Wärmedurchschlag, welcher bei hohen Temperaturen in Erscheinung tritt und sich theoretisch gut verstehen läßt: der Isolator weist bei hohen Temperaturen eine merkliche Ionenleitfähigkeit auf, so daß beim Anlegen eines elektrischen Feldes Joulesche Wärme erzeugt wird. Sobald

¹⁾ Gekürzte Königsberger Habilitationsschrift.

diese nicht mehr vollständig abgeleitet wird, steigt die Temperatur im Inneren des Isolators, damit steigt aber auch die Leitfähigkeit, so daß sich Temperatur und Strom gegenseitig aufschaukeln, bis das Material durchschmilzt.

2. Den sogenannten „rein elektrischen“ Durchschlag; dieser tritt immer dann ein, wenn die Bedingungen für den Wärmedurchschlag nicht günstig sind, sei es, daß die Temperatur zu niedrig, die Wärmeableitung zu gut oder die Beanspruchung zu kurzzeitig ist. Die Theorie dieser zweiten Art von Durchbruch ist noch nicht geklärt; sie soll den Inhalt der vorliegenden Untersuchung bilden.

Experimentell läßt sich Wärme- und elektrischer Durchschlag am klarsten durch die Temperaturabhängigkeit der Durchbruchfeldstärke unterscheiden; während die „elektrische“ Durchbruchfeldstärke von der Temperatur wenig abhängt, nimmt die Feldstärke des Wärmedurchschlags mit wachsender Temperatur sehr stark ab.

Wir wenden uns nun den verschiedenen Theorien zu, welche zur Erklärung des elektrischen Durchschlags vorgeschlagen wurden. Dies ist zunächst nach der üblichen Einteilung die „mechanische Theorie“ und die „Ionisationstheorie“.

A. Die *mechanische Theorie* geht davon aus, daß die negativ geladenen Elementarteilchen des Isolators von den positiv geladenen losgerissen werden, sobald die äußere Feldstärke größer wird als die Feldstärken, welche die Elementarteilchen aneinander binden, der Größenordnung nach also gleich dem Coulombschen Felde, welches in einigen Å Entfernung von einer Elementarladung e erzeugt wird:

$$F_D \sim \frac{e}{(3 \text{ Å})^2} = 1,5 \cdot 10^8 \text{ Volt/cm.}$$

Da die *beobachteten* Feldstärken alle in der Größenordnung 10^6 Volt/cm liegen, reicht die rein mechanische Theorie zur Beschreibung der Erscheinungen nicht aus. Als Ursache für diese Unstimmigkeit wurde von verschiedenen Forschern die Abweichung der Kristalle vom idealen Bau angesehen. Schwache Stellen im Gitter, insbesondere bei vielen Kristallen ein ultramikroskopisches Spaltengefüge — an Steinsalz von Siedentopf¹⁾ festgestellt — sollen die Durchschlagsspannung etwa um den Faktor 100 herabsetzen, indem — nach Rogowski²⁾ — die Ionen beim Durchfliegen der Spalten genügend Energie gewinnen, um weiter Ionen aus dem

¹⁾ Siedentopf, Phys. ZS. 6, 855, 1905. — ²⁾ Rogowski, Arch. f. Elektrot. 18, 123, 1927.

kompakten Kristallgefüge loszureißen; jedoch sollte man erwarten, daß nach dieser Erklärung die Durchbruchfeldstärke keine feste und reproduzierbare Materialkonstante ist, da sie wesentlich von der Länge der Risse im Gitterbau abhängt. Die Messungen ergeben jedoch durchweg feste und innerhalb weniger Prozent reproduzierbare Werte der Durchbruchfeldstärke. Wir können daher dieser Gruppe von Theorien wenig Wahrscheinlichkeit zusprechen.

B. Die Ionisationstheorie wendet die Vorstellung einer Stoßionisation, welche sich beim Gasdurchschlag bewährt hat, auf den festen Körper an. Joffé nahm an, daß die wenigen Leitungslionen, welche auch bei tiefen Temperaturen im isolierenden Kristall noch vorhanden sind, bei hinreichend hohen Feldstärken soviel Energie gewinnen, daß sie weitere im Gitter gebundene Ionen befreien können, so daß Stoßionisation und Durchschlag eintritt. Gegen diese Theorie erheben sich jedoch schwere Bedenken; da nämlich die Ionen stets nach wenigen Å Bahn mit gleichschweren Ionen zusammenstoßen und dabei etwa die Hälfte ihrer Energie verlieren, können sie auf die Dauer nicht mehr Energie besitzen, als sie auf einer Bahnstrecke von wenigen Å aus dem Felde aufnehmen. Die Ionen benötigen zur Stoßionisation Energien von der Größenordnung einiger Volt, deshalb müßte die Durchbruchsspannung etwa 1 Volt/Å oder 10^8 Volt/cm sein.

v. Hippel¹⁾ ließ die Idee einer Stoßionisation neu aufleben, indem er annahm, daß deren Träger Elektronen sind. Dadurch entging er der Schwierigkeit der Jofféschen Theorie, weil Elektronen im Gitter nicht so sehr gehemmt werden wie Ionen. Da die Bremsung der Elektronen mit der Temperatur zunimmt, müßte nach v. Hippels Hypothese auch die Durchbruchfeldstärke mit der Temperatur wachsen, wie bereits Fröhlich²⁾ gezeigt hat. Im übrigen ist die Fröhlichsche Rechnung anfechtbar, und liefert ein paradoxes Resultat, so daß eine Neuberechnung angebracht erscheint³⁾ (Abschnitt 7 ff.). — Während nach neuesten Messungen eine Temperaturabhängigkeit der Durchbruchfeldstärke vorzukommen scheint⁴⁾, ist (s. Schluß dieser Arbeit) die Durchschlagsfeldstärke von Steinsalz offenbar in einem großen Bereich temperaturunabhängig. Die Existenz einer gut reproduzierbaren und temperaturunabhängigen Durchbruchfeldstärke der

¹⁾ Siehe A. v. Hippel, *Ergebn. d. ex. Naturwiss.* **14**, 104, 1935. —

²⁾ H. Fröhlich, *Proc. Roy. Soc. London (A)* **160**, 230, 1937. — ³⁾ S. auch die vorläufige Mitteilung: W. Franz, *Naturwiss.* **27**, 433, 1939. — ⁴⁾ A. E. W. Austern u. W. Hackett, *Nature* **143**, 637, 1939; R. C. Buehl u. A. von Hippel, *Phys. Rev.* **55**, 1122, 1939.

Größenordnung 10^6 Volt/cm kann keine der angeführten Theorien erklären. Wir bringen deshalb die bis jetzt kaum beachtete

C. Wellenmechanische Theorie des Durchbruchs in Vorschlag. Diese wurde bisher nur in einer Notiz von Zener¹⁾ kurz angedeutet, ohne daß dieser oder ein anderer versucht hätte, sie ernsthaft zu diskutieren oder gegen andere Theorien abzuwägen. Der Grundgedanke ist in Kürze: Bei sehr hohen Feldstärken verschwindet der Unterschied zwischen Leiter und Nichtleiter. Dieser beruht ja nach der Elektronentheorie des festen Zustandes darauf, daß sich beim Leiter an die mit Elektronen besetzten Energien unbesetzte Zustände stetig anschließen, während beim Isolator auf die besetzten Zustände eine Lücke im Energiespektrum folgt (dies hat zur Folge, daß im Leiter durch ein Feld Elektronen beschleunigt werden können, im Isolator nicht). Die Energielücke im Isolator rührt von der Braggschen Reflexion der Elektronenwellen an den Netzebenen des Kristallgitters her; diese hindern das Elektron, bei der stetigen Beschleunigung durch ein elektrisches Feld das fragliche Energiegebiet zu durchsetzen. Bei sehr hohen Feldstärken wird nun die Braggsche Reflexion unwirksam, da das Elektron nach wenigen Netzebenen das „verbotene“ Gebiet wieder verläßt. Die Durchbruchfeldstärken ergeben sich (s. Abschnitt 5) von der richtigen Größenordnung 10^6 Volt/cm, sind nahezu temperaturunabhängig und, da sie eine Eigenschaft des idealen Kristalls sind, scharf definiert und reproduzierbar.

Die folgende Arbeit zerfällt in zwei Hauptteile, welche die Berechnung der Durchschlagsfeldstärke nach der wellenmechanischen (Teil I) und nach der v. Hippelschen Theorie (Teil II) zum Gegenstand haben, während der Schluß den Vergleich mit dem Experiment bringt.

I. Teil. Wellenmechanische Theorie des Durchbruchs.

1. Allgemeines. Die Zustände des Elektrons im Kristallgitter bestehen aus einer Reihe von Energiebändern, welche durch Gebiete verbotener Energie voneinander getrennt sind. Die erlaubten Energiebänder entsprechen den diskreten Energietermen der freien Atome, welche im Kristall durch Resonanz mit den übrigen Atomen verbreitert sind; die Zonen verbotener Energie entsprechen denjenigen Zuständen des freien Elektrons, welche im Gitter durch Braggsche Reflexionen unmöglich gemacht werden.

Wir untersuchen nun das Schicksal eines Elektrons des höchsten (vollbesetzten) Energiebandes unseres isolierenden Kristalls im elektrischen

¹⁾ Cl. Zener, Proc. Roy. Soc. London (A) **145**, 523, 1934.

Felde. Die *Gesamtheit* der Elektronen des Bandes wird vom Felde nicht beeinflußt; dagegen wird das einzelne Elektron dauernd beschleunigt, erleidet jedoch von Zeit zu Zeit eine Braggsche Reflexion, welche die Geschwindigkeit senkrecht zu der jeweils reflektierenden Netzebene umkehrt. Im Mittel geht der gesamte Impuls, den das Elektron aus dem Felde aufnimmt, bei den Reflexionen wieder verloren, und es fließt kein Strom (auch im Felde müssen alle Zustände des vollen Bandes besetzt sein, weil die Braggschen Reflexionen den Übertritt in die leeren höheren Bänder verhindern, in welchen die Elektronen erst Zustände einer bestimmten Stromrichtung bevorzugen könnten).

Den Vorgang der Reflexion haben wir sodann genauer zu betrachten. Dem im Feld beschleunigten Elektron entspricht eine Welle von abnehmender Wellenlänge; sobald diese so klein wird, daß sich die Phase von einer Netzebene zur nächsten um ein Vielfaches von π ändert, verstärken sich die an den betreffenden parallelen Netzebenen reflektierten Wellen durch Interferenz, so daß die Primärwelle geschwächt wird. Gleichzeitig vergrößert sich die kinetische Energie immer mehr (wobei zunächst die angeführte Phasenbedingung erhalten bleibt, s. Abschnitt 4), bis schließlich die Phase von einer Netzebene zur nächsten sich wieder ändert, die reflektierten Wellen sich durch Interferenz vernichten und daher die Primärwelle nicht weiter geschwächt wird. Da die Breite der „verbotenen“ Bänder von der Größenordnung Volt ist, der Netzebenenabstand dagegen von der Größenordnung 10^{-8} cm, wirken bei Feldstärken von einigen Volt/cm etwa 10^8 Netzebenen schwächend auf die Elektronenwelle. Die Braggsche Reflexion ist in diesem Falle vollkommen, der Isolator weist (am Nullpunkt der Temperatur) keine Elektronenleitfähigkeit auf. Es leuchtet ein, daß bei sehr hohen Feldstärken der Größenordnung 10^6 bis 10^8 Volt/cm die Wirksamkeit der Braggschen Reflexionen erlahmen muß, da nur wenige (bei etwa 10^8 Volt/cm nur mehr eine) Netzebenen in das Gebiet der Reflexion fallen. Hierin zeigt sich der wesentliche Unterschied der wellenmechanischen Theorie gegenüber der klassischen: Daß bei etwa 10^8 Volt/cm die Träger entgegengesetzter Ladung voneinander losgerissen werden, ergibt die „mechanische Theorie“ des Durchschlags ebenso wie unsere jetzige wellenmechanische Betrachtung. Dagegen ist es der Wellenmechanik allein eigentümlich, daß bei geringeren Feldstärken bereits die Bindung *teilweise* unwirksam wird. Der Fall liegt ähnlich wie beim Tunnel-Effekt, der in der Radioaktivität erstmals Bedeutung erlangte: Der Potentialberg, welcher Teilchen im Kern bindet, kann, auch wenn er klassisch von Teilchen nicht überwunden wird, wellenmechanisch *zum Teil* unwirksam sein.

Zunächst betrachten wir den eindimensionalen Fall, da dieser alle wesentlichen Züge und die Größe der Durchschlagsfeldstärke schon richtig liefert. Den dreidimensionalen Fall besprechen wir anschließend in Abschnitt 6.

2. *Freies Elektron im homogenen Felde.* Wir lassen zunächst die Wirkung des Gitters außer Betracht, und untersuchen die Eigenfunktion eines Elektrons im homogenen elektrischen Felde. Das Feld habe die Richtung der negativen x -Achse, dann lautet die Schrödingersche Wellengleichung unter Beschränkung auf den eindimensionalen Fall:

$$\frac{d^2 \psi}{dx^2} + \frac{2m}{\hbar^2} \cdot (E - eFx) \psi = 0. \quad (1)$$

ψ ist die Wellenfunktion, m die Masse des Elektrons, e seine Ladung (also hier eine negative Zahl!), E die Energie, \hbar die durch 2π dividierte Plancksche Konstante und F die Feldstärke. Wir betrachten im folgenden nur reelle Eigenfunktionen, d. h. stehende Wellen; fortschreitende Wellen lassen sich aus diesen durch Überlagerung gewinnen. (Die Randbedingungen müssen wir zunächst offen lassen, um unsere Funktionen dann ins Gitter „einbauen“ zu können.) — Wenn das Feld verschwindet, dann ist die Eigenfunktion eine harmonische Welle der Gestalt:

$$\psi_0 = A_0 \cdot \cos \varphi_0$$

mit konstanter Amplitude A_0 ; die Phase φ_0 ändert sich linear mit der Koordinate:

$$\frac{d\varphi_0}{dx} = \frac{\sqrt{2mE}}{\hbar},$$

wir haben also eine konstante Wellenlänge vom Betrage

$$\lambda = 2\pi \cdot \frac{\hbar}{\sqrt{2mE}} = \frac{h}{p}, \quad (\text{de Brogliesche Wellenlänge}),$$

worin $p = \sqrt{2mE}$ der Impuls ist.

Der Einfluß des Feldes läßt sich nun beschreiben als Änderung der Wellenlänge (entsprechend der klassischen Änderung des Impulses); gleichzeitig ändert sich auch die Amplitude (entsprechend der Verdünnung, welche ein Kathodenstrahl erleiden muß, wenn man ihn beschleunigt). Um diesen Vorgang anschaulich zu verfolgen, führen wir statt der Wellen-

funktion deren „Amplitude“ und „Phase“ als neue Veränderliche ein, welche wir definieren durch:

$$\psi = A \cdot \cos \varphi; \quad \frac{d\psi}{dx} = -A \cdot \kappa \cdot \sin \varphi \quad (2)$$

mit

$$\kappa = \frac{\sqrt{2m(E - eFx)}}{\hbar} \left(= \frac{2\pi}{\lambda} \right) \quad (3)$$

(wir definieren also A und φ aus ψ und $d\psi/dx$ gerade so, als wenn $e \cdot F \cdot x$ nicht veränderlich wäre) mit der Umkehrung

$$\tan \varphi = -\frac{1}{\kappa} \cdot \frac{1}{\psi} \frac{d\psi}{dx} \quad (4a)$$

$$A^2 = \psi^2 + \frac{1}{\kappa^2} \cdot \left(\frac{d\psi}{dx} \right)^2. \quad (4b)$$

Für unsere neuen Veränderlichen tritt an die Stelle der Wellengleichung (1) das folgende Gleichungspaar:

$$\frac{d\varphi}{dx} = \kappa + \frac{\sin 2\varphi}{4} \cdot \frac{eF}{E - eFx}, \quad (5a)$$

$$\frac{1}{A^2} \cdot \frac{dA^2}{dx} = \frac{eF}{E - eFx} \cdot \sin^2 \varphi. \quad (5b)$$

Die Feldstärke setzen wir immer als „klein“ voraus, so daß das zweite Glied in (5a) wegfällt. Dies wird dadurch gerechtfertigt, daß bis zu den Durchbruchfeldstärken, welche sich aus der Rechnung ergeben, bei den für die Rechnung wesentlichen Energien $e \cdot F/\kappa \ll E_{\text{kin}}$ (d. h. wegen $\kappa = 2\pi/\lambda$: die kinetische Energie ändert sich wenig längs einer Wellenlänge).

3. *Einfluß des Kronigschen Gitterpotentials.* Wir stellen (nach Kronig) die Atome dar als Potentialmulden vom Potential Null, welche durch sehr schmale (Breite $b \rightarrow 0$) und sehr hohe (Höhe $V_0 \rightarrow \infty$, so daß $V_0 \cdot b$ endlich) Potentialwälle voneinander getrennt sind (s. Fig. 1). Der Gitterabstand heiße a .

Die Wellengleichung im homogenen Felde wird dann im „Atominneren“ durch (1) bzw. (5a) und (5b) gegeben, während sie im Inneren eines Walles lautet (wegen $V_0 \gg E - eFx$):

$$\frac{d^2\psi}{dx^2} \approx \frac{2m}{\hbar^2} \cdot V_0 \psi. \quad (6)$$

Innerhalb des unendlich schmalen Walles interessiert uns die Wellenfunktion nur, soweit sie den Anschluß von einem „Atom“ zum nächsten beeinflußt. Da $V_0 b$ endlich, kann sich nach (6) $d\psi/dx$ nur um einen endlichen

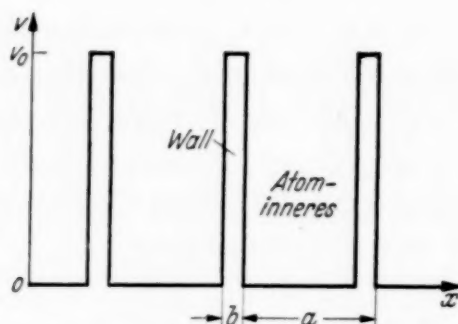


Fig. 1. Eindimensionales Gittermodell nach Kronig.

Betrag ändern, und ψ muß im ganzen Wall konstant sein, daher erhalten wir für die Änderung Δ der Wellenfunktion vom linken Rande des Walls bis zum rechten

$$\Delta \psi = 0, \quad \text{d. h. } \psi \text{ stetig am Wall.} \quad (7)$$

Dann folgt aber aus (6) für die Änderung von $d\psi/dx$ am Wall:

$$\Delta \left(\frac{d\psi}{dx} \right) = \frac{2m}{\hbar^2} \cdot V_0 b \cdot \psi \quad (8)$$

oder mit

$$P = \frac{m}{\hbar^2} V_0 a b, \quad (9)$$

$$\Delta \left(\frac{1}{\psi} \frac{d\psi}{dx} \right) = 2 \cdot \frac{P}{a}. \quad (10)$$

Aus (7) und (8) folgt für die Änderung von Phase und Amplitude am „Gitterpunkt“ (so wollen wir den Kronigschen Wall nennen):

$$\Delta \tan \varphi = - \frac{2P}{\cos^2 \varphi} \quad \text{nach (4a)} \quad (11a)$$

und nach (4b) und (4a)

$$\Delta A^2 = \psi^2 \cdot \Delta (\tan^2 \varphi),$$

woraus wegen (2) wird:

$$\Delta A^2 = A^2 \cdot \cos^2 \varphi \cdot \Delta (\tan^2 \varphi). \quad (11b)$$

Wir wollen zur Vereinfachung der Rechnung voraussetzen, daß der Phasensprung am Gitterpunkt nur klein ist, wodurch (neben anderen Vereinfachungen, welche wir später anführen) aus (11a) und (11b) entsteht:

$$\Delta \varphi = -\frac{2P}{\kappa a} \cos^2 \varphi. \quad (11c)$$

$$\frac{1}{A^2} \cdot \Delta A^2 = -\frac{2P}{\kappa a} \cdot \sin 2\varphi. \quad (11d)$$

Die Voraussetzung über die Kleinheit des Phasensprungs ist in Wahrheit nur schlecht erfüllt [s. Bemerkung nach (20)], so daß wir bei dem Ergebnis unserer Rechnung einen Fehler von wenigstens 20 oder 30 % zulassen müssen. Eine größere Genauigkeit darf man jedoch bei Anwendung des Kronig-Modells kaum erwarten, auch wenn man genau rechnet.

4. Braggsche Reflexion. Die in den beiden letzten Abschnitten besprochene stehende Welle stellt einen in gleicher Stärke hin- und rücklaufenden Elektronenstrom dar, dessen Stärke durch A^2 mal Geschwindigkeit gegeben wird, also wegen (3) proportional ist zu $\kappa \cdot A^2$. Aus (3) und (5b) entnimmt man leicht, daß $\kappa \cdot A^2$ im Atominneren im Mittel ungeändert bleibt; dagegen erleidet es am Gitterpunkt eine Änderung, deren relative Größe gerade gleich der relativen Änderung der Amplitude ist (κ ist ja am Gitterpunkt stetig). Die Änderung der Amplitude am einzelnen Gitterpunkt hängt nun nach (11d) von der Phase ab, und zwar nimmt im allgemeinen mit den unregelmäßigen Änderungen der Phase von einem Gitterpunkt zum nächsten der Amplitudensprung verschiedene, bald positive, bald negative Werte an — im Mittel wird die Amplitude vom Gitter wenig beeinflußt. Anders nur, wenn sich die Phase der Elektronenwelle an aufeinanderfolgenden Gitterpunkten nur um Vielfache von π unterscheidet; dann ändert sich A^2 an jedem Gitterpunkt in demselben Sinne, wie ein Blick auf (11d) lehrt, und $\kappa \cdot A^2$ nimmt in geometrischer Progression zu bzw. ab. Die Abnahme entspricht der Braggschen Reflexion der von links kommenden, beschleunigten Elektronenwelle.

Die Änderung der Phase von einem Gitterpunkt zum nächsten (wir nennen sie $\delta \varphi$) setzt sich zusammen aus der Änderung im Innern des Atoms $= \kappa a$ (man beachte, daß die Feldstärke als klein vorausgesetzt ist, s. Abschnitt 2!) und der Änderung am Gitterpunkt (11c):

$$\delta \varphi = \kappa a - \frac{2P}{\kappa a} \cdot \cos^2 \varphi, \quad (12)$$

worin φ_g der Wert der Phase am Gitterpunkt ist. Die „Braggsche Reflexionsbedingung“ lautet nach der obigen Überlegung:

$$\delta\varphi = n\pi \quad \text{mit} \quad n = 1, 2, 3 \dots \quad \text{für das} \quad 1., 2., 3. \dots \text{Band.} \quad (13)$$

Damit (13) überhaupt für irgendeine Phase φ_g erfüllt werden kann, muß

$$n\pi \leq \kappa a \leq n\pi + \frac{2P}{\kappa a} \quad (14)$$

sein. Wenn $2P/\kappa a$ klein ist gegen π (entsprechend unserer Voraussetzung, daß der Phasensprung am Gitterpunkt nur klein sei) dann ergibt sich für die kinetische Energie des Elektrons, welche $= E - eFx$ ist, mit Hilfe von (11):

$$\frac{1}{2m} \left(\frac{nh}{2a} \right)^2 \leq E - eFx \leq \frac{1}{2m} \left(\frac{nh}{2a} \right)^2 + \frac{2P \cdot h^2}{m a^2}. \quad (15)$$

Dies ist der Bereich, in welchem nach den vorstehenden Überlegungen Braggsche Reflexion eintreten kann; wir werden gleich zeigen, daß sie

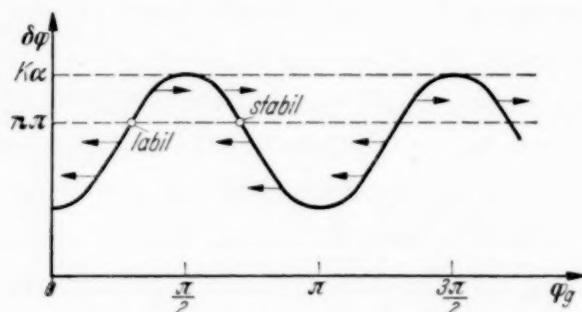


Fig. 2. Phasensprung am Gitterpunkt in Abhängigkeit von der Phase.

dann wirklich immer eintritt [weshalb auch (15) genau die verbotenen Energiebänder wiedergibt, wie man sie in üblicher Weise aus dem Kronigshen Modell erhält], daß also den Eigenfunktionen immer Werte der Phase entsprechen, welche (13) erfüllen. Fig. 2 zeigt die Phasenänderung $\delta\varphi$, in Abhängigkeit von der Phase φ_g am Gitterpunkt. Schreitet man entgegen der Feldrichtung fort, so wächst κa langsam, die Kurve der Fig. 2 hebt sich. Für $\kappa a = n\pi$ tritt das Elektron in das Gebiet der Braggschen Reflexion nach (14) ein; es gibt dann eine Phase (nämlich $\pi/2$) für welche $\delta\varphi = n\pi$. Wird κa noch größer, dann gibt es zwei Werte von $\varphi_g \pmod{\pi}$, für welche (13) erfüllt ist, einen zwischen 0 und $\pi/2$, einen zwischen $\pi/2$ und π (dieser Fall ist in Fig. 2 dargestellt). Man sieht, daß alle Phasenänderungen $\pmod{n\pi}$ auf den zwischen $\pi/2$ und π gelegenen Punkt zu, von dem anderen Punkte wegstreben (s. die Pfeile). Die Phase wird also, wenn sich κ langsam genug

ändert, einen Wert in der Nachbarschaft des „stabilen“ Wertes zwischen $\pi/2$ und π annehmen, wenn sie nicht gerade in dem „labilen“ Werte von Anfang an liegt — oder genauer etwas links davon, so daß sie bei der langsamen Veränderung von αa dauernd vor dem labilen Punkte hergeschoben wird. Nun lehrt Formel (11 d), daß in der Nachbarschaft des stabilen Wertes von q_g die Amplitude dauernd in geometrischer Progression, d. h. exponentiell, zunimmt, während die Umgebung des labilen Wertes einer dauernd abnehmenden Amplitude entspricht. Dies besagt: von den beiden unabhängigen Lösungen der Wellengleichung in Feld und Gitter nimmt die eine exponentiell zu, die andere exponentiell ab. Die abnehmende entspricht dem labilen Wert der Phase, die zunehmende dem stabilen, während jeder andere Wert der Phase einer Superposition der abnehmenden und zunehmenden Lösung ergibt, von denen die letzte natürlich auf die Dauer die Oberhand behält, daher die „Stabilität“ des zugehörigen Phasenwertes. Das Anlaufen eines Elektrons gegen das „verbotene Energieband“ (15), welches wir betrachten müssen, wird durch die abnehmende Eigenfunktion gegeben, also durch den labilen Wert der Phase zwischen 0 und $\pi/2$.

5. Durchlässigkeit der verbotenen Energiezone. Die Elektroneneigenfunktionen der vollbesetzten Bänder des Isolators klingen nach Abschnitt 4 im Felde an der Stelle, welche die Braggsche Reflexionsbedingung (14) erfüllt, exponentiell ab, und zwar vollständig, wenn die Bedingung über eine große Anzahl von Netzebenen erfüllt bleibt — bei Feldern von etwa 1 Volt/cm handelt es sich z. B. um etwa 10^8 Netzebenen, da die Abstände der Netzebenen etwa 10^{-8} cm, die Breite des verbotenen Bandes von der Größenordnung 1 Volt ist. Bei sehr großen Feldern dagegen wird schon nach einer kleineren Anzahl von Netzebenen die Bedingung nicht mehr erfüllt sein; daher kann ein kleiner Teil der Elektronenwellen in das nächsthöhere erlaubte Energiegebiet übertreten, welches unbesetzt ist. Der Isolator erhält dadurch Leitungselektronen, er wird (plötzlich, wie die Rechnung dieses Abschnitts zeigt) leitend, und daher von einem Funken durchschlagen.

Um die Durchlässigkeit des verbotenen Energiegebiets zu berechnen, haben wir die Schwächungen an den sämtlichen im verbotenen Gebiete gelegenen Netzebenen zu summieren; wir verwandeln zunächst die Summe in ein Integral, indem wir die in Wahrheit sprunghafte Änderung über das ganze Atom gleichmäßig verteilt denken und ersetzen:

$$\frac{1}{A^2} \cdot A A^2 \rightarrow a \cdot \frac{d(\log A^2)}{dx}. \quad (16)$$

Für den Bruchteil der Elektronenwelle, welche das verbotene Gebiet durchsetzt, haben wir dann

$$D = e \int \frac{d(\log A^2)}{dx} dx, \quad (17)$$

worin das Integral über das ganze Gebiet (14) zu erstrecken ist. Wir führen φ_g als neue Variable ein mit Hilfe von (12) und (13):

$$\cos^2 \varphi_g = \frac{\kappa a}{2P} \cdot (n\pi - \kappa a), \quad (18)$$

daraus wegen $\kappa a - n\pi \ll \kappa a$:

$$\sin 2\varphi_g \cdot d\varphi_g = \frac{a^2}{2P} \kappa d\kappa = -\frac{a^2 \cdot m e F}{2P \cdot \hbar^2} dx \quad (\text{nach 3}),$$

also nach (11d) und (16):

$$\int \frac{d \log A^2}{dx} dx = -\frac{(2P)^2 \cdot \hbar^2}{m e F a^3 \cdot n \pi} \cdot \int_{\pi/2}^0 (\sin 2\varphi_g)^2 d\varphi_g = \frac{P^2 \cdot \hbar^2}{m e F \cdot a^3 \cdot n} \cdot (19)$$

Hierin drücken wir jetzt den Parameter P durch die Breite ΔE des verbotenen Bandes aus, welche wir aus (15) entnehmen:

$$P = \frac{m a^2}{2 \hbar^2} \cdot \Delta E. \quad (20)$$

(Man sieht hieraus wegen $2\hbar^2/ma^2 \sim 2$ Volt, daß unsere Voraussetzung $2P/\kappa a \ll \pi$ etwa heißt: $\Delta E/n \ll 10$ Volt. Dies ist natürlich schlecht erfüllt, so daß die gegebenen Formeln nur Abschätzungen sein können.) Die Durchlässigkeit des verbotenen Bandes wird dann

$$D = e^{-\frac{(\Delta E)^2}{|eF|} \cdot \frac{m a}{4 n \hbar^2}}. \quad (21)$$

Dies ist die Wahrscheinlichkeit dafür, daß ein Elektron die verbotene Zone durchsetzt, wenn es bis an deren Rand heran beschleunigt wird. Nun besteht aber das Schicksal eines Elektrons in unserem linearen Isolatormodell in einem fortgesetzten Hin- und Herpendeln zwischen zwei Bragg'schen Reflexionen: ein in x -Richtung laufendes Elektron wird vom Felde beschleunigt, bis seine Energie an der oberen Grenze des erlaubten Bandes

anlangt; hierauf tritt durch Braggsche Reflexion eine Umkehrung des Impulses ein, das Elektron läuft entgegen der x -Richtung und wird durch das Feld gebremst, bis seine Energie der unteren Grenze des erlaubten Bandes entspricht, worauf wieder durch Reflexion der Impuls in die x -Richtung umgewendet wird und das Spiel von vorne beginnt. (Stöße mit dem Gitter kann das Elektron nicht ausführen, da alle Zustände besetzt sind.) Die Zeit zwischen zwei Reflexionen am oberen Ende des erlaubten Bandes ergibt sich zu

$$t = 2 \cdot \int \frac{dx}{v} = 2 \frac{m}{h} \int \frac{dx}{\kappa}, \quad (22)$$

wenn man die Integration über den Beschleunigungsvorgang von der Reflexion am unteren Ende des Bandes bis zur nächsten Reflexion am oberen Ende erstreckt. Da nun

$$\hbar \kappa = \sqrt{2m(E - eFx)},$$

ist

$$\frac{d(\hbar \kappa)}{dx} = - \frac{eFm}{\hbar \kappa}, \quad (23)$$

und

$$t = \frac{2}{eF} \int d(\hbar \kappa) = \frac{2\hbar}{|eF|a} \cdot \int_{(n-1)\pi}^{n\pi} d(\kappa a) = \frac{h}{a \cdot |eF|}. \quad (24)$$

Die Wahrscheinlichkeit, daß das Elektron in der Zeiteinheit durch das verbotene Band in das Leitungsband austritt, wird

$$W = \frac{D}{t} = \frac{a \cdot |eF|}{h} \cdot e^{-\frac{(\Delta E)^2}{|eF|} \cdot \frac{ma}{4n \cdot h^2}}. \quad (25)$$

W hängt nun sehr stark von der Feldstärke ab. Zur Veranschaulichung setzen wir etwa $a = 3 \cdot 10^{-8}$ cm und drücken ΔE in Volt und die Feldstärke in Volt/cm aus:

$$W \approx 10^7 \cdot F \cdot e^{-\frac{(\Delta E)^2}{nF} \cdot 1,00 \cdot 10^7}. \quad (25a)$$

Ist die Breite des verbotenen Bandes 3 Volt und $n = 1$, so ergibt sich Tabelle 1.

Tabelle 1.

$F =$	10^6	$2 \cdot 10^6$	$3 \cdot 10^6$	$5 \cdot 10^6$	10^7
$W =$	10^{-26}	$6 \cdot 10^{-7}$	3	$8 \cdot 10^5$	$2,5 \cdot 10^8$

Die Durchbruchfeldstärke müßte also auf jeden Fall zwischen 10^6 und 10^7 Volt/cm liegen, gleichgültig, wie im einzelnen der Durchschlag vor sich geht. Die rapide Zunahme von W läßt verstehen, daß ein plötzlicher Durchbruch, und nicht etwa eine langsame Steigerung der Stromstärke mit zunehmender Feldstärke eintritt; ferner wird verständlich, daß der Durchschlag auf sehr schmalen Bahnen verläuft, da eine geringe Inhomogenität des Feldes zum Durchschlag an der Stelle maximaler Feldstärke führen wird, während in der Umgebung noch kein merklicher Strom fließt.

Um die Durchbruchfeldstärke genauer abzuschätzen, bedenken wir, daß unser Material ein normaler Leiter wäre (also mit Leitfähigkeit der Größenordnung 10^6 Amp./Volt-cm), wenn die verbotene Energiezone völlig durchlässig wäre, d. h. $D = 1$ wäre. Die tatsächliche Elektronenleitfähigkeit des Isolators ist nun kleiner als die metallische um etwa den Faktor D nach (21), die spezifische Stromstärke also

$$i \approx 10^6 \cdot F \cdot e^{-\frac{(\Delta E)^2}{n F}} \cdot 1,00 \cdot 10^7. \quad (26)$$

Aus dem Exponenten liest man unmittelbar ab, daß die Durchbruchfeldstärke von der Größenordnung 10^7 Volt/cm sein muß, auch wenn ΔE nicht gerade 3 Volt und $n = 1$ ist, wie oben angenommen, sondern irgendeinen anderen Wert derselben Größenordnung besitzt. Wir setzen deshalb für den Faktor F , welcher gegenüber der Exponentialfunktion sehr langsam veränderlich ist und daher die Bestimmung der Durchbruchfeldstärke nur wenig beeinflußt, den Wert 10^7 (Volt/cm) ein. Wenn wir dann als Bedingung für den Durchbruch annehmen, daß die Stromstärke von der Größenordnung 1 Amp./cm² wird (der genaue Wert dieser kritischen Stromstärke hat wegen der rasch veränderlichen Exponentialfunktion nur wenig Einfluß auf das Ergebnis), ergibt sich die Feldstärke zu

$$F = \frac{0,33}{n} \cdot 10^6 \cdot (\Delta E)^2 \text{ (Volt/cm)}, \quad (27)$$

worin, wie oben bemerkt, ΔE in Volt zu messen ist. — Ob man ΔE hier gleich der optischen Ionisierungsenergie setzen kann, welche im wesentlichen elektrostatischer Natur ist, scheint zumindest fraglich. Der richtige Wert für die Feldstärke, nämlich $2 \cdot 10^6$ Volt/cm, ergibt sich für $n = 1$, wenn ΔE etwa 2,5 Volt, für $n = 2$, wenn ΔE etwa 3,5 Volt ist. Die optische Ionisierungsenergie wäre für Steinsalz etwa 7 Volt, doch läßt sich Formel (27) wegen der gemachten Vernachlässigungen für diese Energie nicht mehr anwenden; auch die Benutzung des Kronig-Modells an sich wird bei so hohen ΔE -Werten problematisch.

6. *Ausblick auf den dreidimensionalen Fall.* In welcher Weise das vorstehende Ergebnis auf den Fall eines dreidimensionalen Kristalls anzuwenden ist, soll uns die Behandlung des dreidimensionalen Kronigschen Modells für das kubische Gitter lehren. Das Potential dieses Gitters lautet

$$V = V(x) + V(y) + V(z). \quad (28)$$

Worin $V(x)$, $V(y)$, $V(z)$ das eindimensionale Kronigsche Gitterpotential (Fig. 1) ist. Die Schrödingersche Wellengleichung des Problems

$$\Delta \psi + \frac{2m}{\hbar^2} (E + V - e(\mathfrak{F} \mathbf{r})) \psi = 0 \quad (29)$$

läßt sich durch den Ansatz

$$\psi = \psi_x(x) \cdot \psi_y(y) \cdot \psi_z(z)$$

separieren zu

$$\frac{d^2 \psi_x}{dx^2} + \frac{2m}{\hbar^2} (E_x + V(x) - e F_x \cdot x) \psi_x = 0 \quad (29a)$$

und zwei entsprechende Gleichungen für y und z ($E_x + E_y + E_z = E$).

(29a) ist nun genau die Gleichung des eindimensionalen Falles, in welchem F_x , also die Komponente der Feldstärke in der x -Richtung, an Stelle des früheren F tritt und $\kappa_x = \sqrt{2mE_x/\hbar}$ an Stelle von $\kappa = \sqrt{2mE/\hbar}$. Im übrigen können wir die Lage der verbotenen Energiezonen und ihre Durchlässigkeit bei hohen Feldstärken aus der vorhergehenden eindimensionalen Rechnung entnehmen. Die durch das Feld ins Leitungsband gezogenen Elektronen ergeben einen spezifischen Strom, dessen Größe wir mit Hilfe von (26) abschätzen zu

$$i \approx 10^6 \left\{ |F_x| \cdot e^{-\frac{(\mathcal{A} E)^2}{n_x \cdot |F_x|} \cdot 1,0 \cdot 10^7} + |F_y| \cdot e^{-\frac{(\mathcal{A} E)^2}{n_y \cdot |F_y|} \cdot 1,0 \cdot 10^7} + |F_z| \cdot e^{-\frac{(\mathcal{A} E)^2}{n_z \cdot |F_z|} \cdot 1,0 \cdot 10^7} \right\}. \quad (30)$$

Zur Erläuterung dieser Formel sei der Energiebereich der Isolatorelektronen im zweidimensionalen Kronigschen Modell in nebenstehender Fig. 3 wiedergegeben für den Fall $n_x = n_y = 1$ (erste Brillouinsche Zone). Die vollbesetzten Zustände füllen das Gebiet zwischen den Linien $\kappa_x a = \pm \pi$ und $\kappa_y a = \pm \pi$; an die Grenzlinien des Bereiches schließt sich auf allen vier Seiten das verbotene Gebiet an. Daher wird ein Elektron, sobald es das elektrische Feld bis zu einer der Grenzlinien beschleunigte, eine Umkehr der auf der Grenzlinie senkrechten Impulskomponente erfahren. Bei sehr hohen Feldern kann jedoch das Elektron,

statt reflektiert zu werden, durch die verbotene Zone in das Leitungsband übertreten. Die Wahrscheinlichkeit hierfür ist im allgemeinen verschieden, je nachdem die durchsetzte Begrenzung senkrecht zur x -, y - oder im dreidimensionalen zur z -Richtung steht; hiervon rühren die drei verschiedenen Anteile in (30). Der Durchschlag erfolgt, sobald *einer* dieser drei Anteile die Größe von etwa 1 Amp./cm² erhält. Die Durchbruchfeldstärke wird daher analog zu (27):

$$F = \frac{0,33}{\alpha \cdot n} 10^6 \cdot (\Delta E)^2, \quad (31)$$

worin α den größten Richtungs-cos des Feldes gegen eine der Würfelrichtungen darstellt und n die Nummer der vollbesetzten Zone bez. dieser

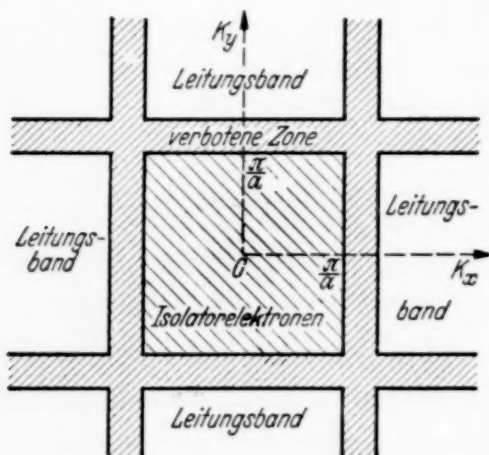


Fig. 3. Energiebereich der Isolatorelektronen im Kronischen Modell.

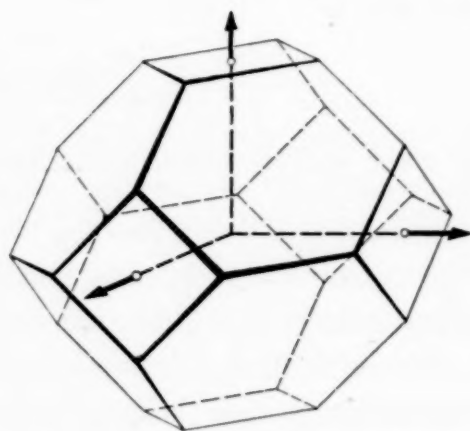


Fig. 4. Erste Brillouin-Zone für das flächenzentrierte kubische Gitter.

Richtung. Als Polardiagramm der Durchschlagsfeldstärke erhalten wir genau das Abbild der Brillouin-Zone, nämlich einen Würfel mit der Kantenlänge $0,66 \cdot 10^6 (\Delta E)^2/n$. Freilich darf man das Kronische Modell im Dreidimensionalen nur mit Vorsicht gebrauchen, da alle höheren Netzebenen vernachlässigt sind. [Das Potential stellt die Glieder für (100), (010), (001) einer Entwicklung des Potentials nach Netzebenen dar.] In Analogie hierzu können wir jedoch allgemein die jeweils interessierenden Netzebenen herausgreifen und durch das lineare Kronig-Modell darstellen.

Wir betrachten die erste Brillouin-Zone des Steinsalzkristalls; dieses besteht aus zwei ineinander geschachtelten kubisch-flächenzentrierten Gittern, deren erste Brillouinsche Zone durch Würfel- und Oktaederflächen begrenzt wird (s. Fig. 4). Die Oktaederflächen entsprechen der ersten Reflexion an der Oktaederfläche des Gitters, die Würfelflächen der ersten Reflexion an den Würfelflächen. Wenn die Elektronen höchster

Energie im unangeregten Steinsalz die erste Brillouin-Zone erfüllen, dann ergibt sich wieder als Polardiagramm der Durchschlagsfeldstärke ein Abbild der Brillouin-Zone, wenn man die (111)- und (100)-Flächen parallel verschiebt, daß ihr Abstand vom Nullpunkt gleich den Durchschlagsfeldstärken in der Richtung (111) bzw. (100) wird. [Die Oktaedernetzebenen von Steinsalz besitzen den in (25a) eingeführten Abstand von 3 Å.] Das Verhältnis der Durchbruchfeldstärken für einen in Richtung der Oktaeder- und Dodekaederebene geschnittenen Steinsalzzisolator ergäbe sich hieraus zu

$$F_{(111)}:F_{(100)} = 1:\sqrt{\frac{3}{2}} = 1,000:1,225.$$

In Wahrheit betragen nach den Angaben von v. Hippel¹⁾ die beiden Feldstärken 1,32 und $1,62 \cdot 10^6$ Volt/cm, also ihr Verhältnis 1,000 zu 1,227. Während die Vorstellung v. Hippels das Verhältnis der gemessenen Feldstärken nicht verstehen ließ, ergibt sich hier völlige Übereinstimmung. Bindende Aussagen über die theoretische Richtungsabhängigkeit, besonders auch was $F_{(100)}$ betrifft, können freilich erst aus einer genaueren Betrachtung der Potentialverhältnisse, wie der Energieverhältnisse im Wellenzahlraum gewonnen werden; dies soll jedoch einer späteren Untersuchung vorbehalten bleiben. — Das vollständige Polardiagramm der Durchbruchfeldstärke (einschließlich der Würfelflächen) ist ziemlich genau gleich der Brillouin-Zone (Fig. 4); das Abstandverhältnis der (111)- und (100)-Flächen beträgt dort $1:2/\sqrt{3} = 1:1,155$, während nach v. Hippels Messungen $F_{(111)}:F_{(100)} = 1,32:1,50 = 1:1,136$ ist. Die theoretische Prüfung dieses Ergebnisses erfordert jedoch eine viel genauere Rechnung, als wir sie hier geben konnten.

II. Teil. Die Ausbildung von Elektronenlawinen.

7. Überblick. v. Hippel nimmt an (a. a. O.), daß der Durchschlag im festen Isolator durch Elektronen-Stoßionisationen entsteht. Dies bedeutet: bei sehr hohen Feldstärken werden die wenigen Leitungselektronen, welche auch im Isolator durch zufällige Störungen (Wärme, Licht) vorhanden sind, so stark beschleunigt, daß sie das höchste Niveau gebundener Elektronen zu ionisieren vermögen. Ein Leitungselektron müßte also aus dem Felde so viel Energie aufnehmen, daß es ein gebundenes Elektron unter Abgabe dieser Energie durch das verbotene Gebiet hindurch ins Leitungsband befördern kann, wobei das ursprüngliche Elektron ein Leitungselektron bleibt. Voraussetzung hierfür ist offenbar, daß das Leitungsband breiter ist, als die darunter gelegene Zone verbotener Energie.

¹⁾ A. v. Hippel, ZS. f. Phys. **75**, 145, 1932 (s. S. 161, unten).

Während im metallischen Leitungsband das Verhalten eines Elektrons wesentlich dadurch bestimmt wird, daß eine Reihe von Zuständen mit Elektronen besetzt und daher unzugänglich ist, sind im Leitungsband des Isolators alle Plätze frei, so daß wir das Schicksal eines einzelnen Leitungselektrons unter dem Einfluß des elektrischen Feldes und der Gitterstöße betrachten können, ohne auf andere Elektronen Rücksicht zu nehmen. Unser Ziel ist, festzustellen, bei welchen Feldstärken das Leitungselektron die zur Ionisation nötige Energie gewinnen kann. — Während beim freien Elektron außerhalb des Gitterverbandes die Wellenzahl durch die Periodizität der rein harmonischen Wellen $e^{i(\mathbf{k}\cdot\mathbf{r})}$ eindeutig bestimmt ist, erleidet eine Welle im Gitter eine periodische Störung, so daß die Wellenfunktion die Gestalt erhält:

$$\psi = \chi \cdot e^{i(\mathbf{k}\cdot\mathbf{r})}, \quad (32)$$

worin χ eine Funktion mit der Periodizität des Gitters ist; als Wellenzahl hat man den Vektor \mathbf{k} von (32) anzusprechen. Dies hat einmal zur Folge, daß \mathbf{k} nur mehr bis auf $2\pi\mathbf{X}$ einen Vektor \mathbf{g} im reziproken Gitter bestimmt ist (auch im Grenzfall verschwindenden Gitterpotentials!), da man von χ einen Faktor $e^{2\pi i(\mathbf{g}\cdot\mathbf{r})}$ abspalten kann, ohne seine Periodizität zu zerstören; zum anderen steht Wellenzahl und Energie nicht mehr in dem einfachen Zusammenhang

$$E = \frac{\hbar^2 \mathbf{k}^2}{2m} \quad (33)$$

wie beim freien Elektron. Dies sei im eindimensionalen Fall durch Fig. 5 erläutert. Punktiert ist die Abhängigkeit der Energie von der Wellenzahl für verschwindendes Gitterpotential dargestellt. Man hat in diesem Falle die Abhängigkeit (33), welche sich jedoch mit der Periode des reziproken Gitters wiederholt. Bei endlichem Gitterpotential hat man die periodische Abhängigkeit der Energie von der Wellenzahl in einer Folge getrennter Energiebänder, welche in Fig. 5 eingezeichnet ist (ausgezogen).

Ein als kleine Störung behandeltes Feld F bewirkt Übergänge zwischen den verschiedenen Eigenfunktionen (32): \mathbf{k} ändert sich langsam. Verschwindet das Gitterpotential, dann ist $\mathbf{k} = \text{Impuls}/\hbar$, also ist die korpuskulare Änderung von \mathbf{k} im Felde gegeben durch die Newtonsche Beschleunigungsgleichung:

$$\frac{d\mathbf{k}}{dt} = \frac{e}{\hbar} \mathbf{\mathcal{E}}. \quad (34)$$

Diese Gleichung gilt nun auch für das Elektron im Gitter, wenn \mathbf{k} nach (32) definiert ist (s. etwa Bethe a. a. O., S. 506). Die Bragg'schen Reflexionen

sind in dem Beschleunigungsvorgang im Wellenzahlenraum inbegriffen. Während beim freien Elektron im Felde die Energie immer weiter wächst (Parabel in Fig. 5), nimmt sie im Gitter periodisch ab und zu, von einer Bragg'schen Reflexion zur andern.

Der gleichmäßigen Zunahme des Wellenzahlvektors infolge des Feldes wirkt die Bremsung durch Zusammenstöße mit den Schwingungen des

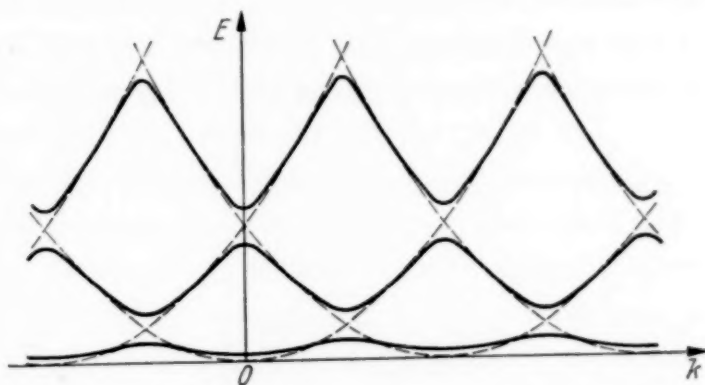


Fig. 5. Energie in Abhängigkeit von der Wellenzahl, eindimensional.

Gitters entgegen. Die einzelnen Bremsprozesse bestehen in der Abgabe oder Aufnahme eines Gitterquants. Die sämtlichen Schwingungsquanten q , welche im Gitter möglich sind, lassen sich im Raume der Wellenzahlen dem Grundbereiche des reziproken Gitters zuordnen, in dessen Mittelpunkt der Nullpunkt liegt. (Im kubischen Gitter von den Gitterkonstanten a laufen demnach q_x, q_y, q_z von $-\pi/a$ bis $+\pi/a$.) Die Energie des Gitterquants ist dabei $= \hbar u |q|$, worin u die Schallgeschwindigkeit. Hieraus ergibt sich die höchste Energie eines Gitterquants zu etwa $1/50$ Volt. Da dies klein ist gegen durchschnittliche Energien im Leitungsbande (Größenordnung 1 Volt), erfolgen die Sprünge der Elektronenwellenzahl nahezu auf Flächen konstanter Energie, mit kleinen Abweichungen (bis etwa $1/50$ Volt) nach oben bzw. unten. Dies sei schematisch in Fig. 6 veranschaulicht. Eingezeichnet sind zwei benachbarte Grundbereiche des reziproken Gitters für das quadratische Flächengitter. Im ersten Grundbereich liege die Wellenzahl f des Elektrons vor dem Zusammenstoß mit dem Gitter. Punktiert ist diejenige Energiefläche eingezeichnet, welcher f angehört. Die Wellenzahlen aller im Gitter möglichen Schwingungsquanten ergäben Übergänge nach allen Stellen im Inneren des punktierten Quadrats; wegen des Energiesatzes sind jedoch nur die Übergänge nach den ausgezogenen Linien (im dreidimensionalen: Flächen) möglich, welche den Absorptions- und Emissionsprozessen entsprechen. In Fig. 6a, 6b und 6c gehört f drei verschiedenen Energieflächen an. Im Falle 6a liegt f im untersten Teile des Energiebandes,

und die zugehörige Energiefläche besteht aus einzelnen weit getrennten Kugelflächen um den Nullpunkt und dessen periodische Wiederholungen. Im Falle 6b ist die Energie so groß, daß durch die Gittersprünge Übergänge in den benachbarten Grundbereich ermöglicht werden. Im Falle 6c befindet sich das Elektron im obersten Teil des Energiebandes, und die zugehörige Energiefläche schließt sich um die Eckpunkte der Grundbereiche. Zwischen den Stößen, bei welchen das Elektron den Grundbereich verläßt (den Peierlsschen Umklappprozessen), und den normalen Stößen besteht in unserer jetzigen Darstellung kein prinzipieller Unterschied, nachdem der

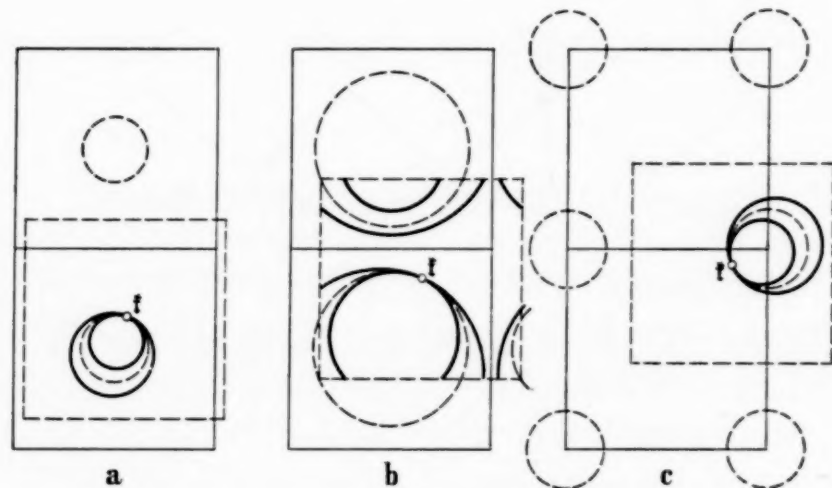


Fig. 6. Die möglichen Änderungen der Elektronenwellenzahl beim Stoß mit einer Gitterschwingung.

- a) Elektron im unteren Teile des Energiebandes.
- b) Elektron nahe der Mitte des Bandes.
- c) Elektron im oberen Teile des Bandes.

Einfluß eines endlichen Gitterpotentials aus dem unstetigen Vorgang der Braggschen Reflexion an den Grenzflächen des Grundbereichs ein stetiges Fortschreiten im reziproken Gitter gemacht hat.

Bei den Zusammenstößen mit den Gitterschwingungen wird die Energie häufiger vermindert als vermehrt, und zwar *cet. par.* im Verhältnis $(N + 1)/N$, wo N die Anregung des Gitterquants ist. Dagegen wirkt das Feld zunächst energievergrößernd. Ist das Feld nämlich sehr stark, dann wird oft ein Elektron bis zur Ionisierungsenergie beschleunigt, ohne einen Zusammenstoß zu erleiden (s. Abschnitt 8), ist das Feld dagegen so schwach, daß viele Stöße erfolgen, bis das Elektron ein merkliches Stück durch das Feld beschleunigt wurde, dann bewirkt das Feld in erster Linie nur, daß \mathbf{f} etwas häufiger eine negative Komponente in der Feldrichtung aufweist als eine positive (wegen der negativen Elektronenladung). Die Energie wird daher durch das Feld etwas häufiger vergrößert als verkleinert. In diesem Falle

stellt sich bei einer bestimmten Energie ein Gleichgewicht zwischen der Wirkung des Feldes und der Stöße ein (s. Abschnitt 9), da mit wachsendem $|\mathbf{f}|$ ein Zusammenstoß immer wahrscheinlicher wird, weil mehr Übergänge möglich werden (s. Fig. 6a und 6b). Im oberen Bandteil kann jedoch ein solches Gleichgewicht nicht eintreten; auch das Feld vermindert im Mittel die Energie: im Falle von Fig. 6c nimmt das Elektron, wie in dem vorher besprochenen Falle, häufiger die in der negativen Feldrichtung gelegenen Wellenzahlen an; dort schließen aber in der Richtung der Beschleunigung die Gebiete verminderter Energie an, so daß jetzt auch durch das Feld im Mittel die Energie *vermindert* wird.

Das Eintreten der Stoßionisation kann nun zweierlei Ursachen haben:

1. Das Feld ist so stark, daß ein Elektron mit beträchtlicher Wahrscheinlichkeit von der Energie Null bis zur Ionisierungsenergie beschleunigt wird, ohne einen Zusammenstoß mit dem Gitter zu erleiden (s. Abschnitt 8).
2. Die Stöße sind zwar häufig, aber die Energie der Elektronen ist im statistischen Mittel größer als die Ionisierungsenergie — das letzte kann (s. oben) nur eintreten, wenn die Ionisierungsenergie im unteren Teile des Leitungsbandes liegt (s. Abschnitt 9). — Statt dieser beiden Grenzfälle müßte man streng die statistische Verteilung ausrechnen, welche ein Maximum entsprechend 2. und eine Unschärfe entsprechend 1. aufweist; wir wollen uns jedoch dieser schwierigen Aufgabe hier nicht unterziehen.

8. *Durchbruch infolge Seltenheit der Gitterstöße.* Die Wahrscheinlichkeit, daß ein Elektron von der Energie Null bis zur Ionisierungsenergie ΔE (die zugehörige Wellenzahl heiße K_i) beschleunigt wird, ohne einen Zusammenstoß zu erleiden, ist e^{-r} , worin

$$r = \int_0^{K_i} W dt = \frac{h}{eF} \int_0^{K_i} W dK \quad (\text{s. (34)}). \quad (35)$$

die wahrscheinliche Anzahl Gitterstöße während des Beschleunigungsvorgangs ist, und W die zeitliche Stoßwahrscheinlichkeit ¹⁾:

$$W = \int_0^{q_0} (1 + 2N) D(E) \cdot q^2 dq \quad (36)$$

mit

$$D(E) = \frac{C^2 a^3}{9 \pi M u (dE/dK)}, \quad (37)$$

$$C = \frac{h^2}{2m} \int |\text{grad } \chi|^2 d\tau_0, \quad (38)$$

¹⁾ Siehe H. Bethe, Handb. d. Phys. 24, 2, Ziff. 34.

worin χ die Eigenfunktion des Elektrons *nach Abspaltung des periodischen Faktors* ist ¹⁾. N ist die mittlere Anregungsstufe der durch q charakterisierten Gitterschwingung, also

$$N = \frac{1}{\frac{\hbar u q}{e k T} - 1}. \quad (39)$$

Die kritische Stoßzahl ν , bei welcher gerade noch eine Elektronenlawine entstehen kann, lassen wir als Parameter in unserer Rechnung stehen; ihr Wert dürfte etwa $\nu = 5$ sein, jedenfalls aber zwischen 3 und 10. Die genaue Berechnung dieser Zahl ist recht kompliziert und soll uns hier nicht beschäftigen.

Setzt man $D(E)$ aus (37) ein, dann ergibt sich für die Durchbruchfeldstärke aus (35) und (36)

$$eF = \frac{\hbar a^3}{9 \pi \nu M u} \cdot \int_0^{K_i} \frac{C^2}{dE/dK} dK \cdot \int_0^{q_0} (1 + 2N) q^2 dq. \quad (40)$$

Von der Dispersion der Gitterschwingungen sehen wir ab und verstehen unter u die Schallgeschwindigkeit für lange Wellen. Zur Auswertung benötigt man den Wert von C . Legt man das dreidimensionale Kronische Gittermodell zugrunde, dann läßt sich C abschätzen zu

$$C \approx 3 \cdot \frac{\hbar^2 \pi^2}{2 m a^2} \quad (\approx 12 \text{ Volt für } a \approx 3 \text{ Å}), \quad (41)$$

was mit den von Bethe (a. a. O.) für einige Metalle aus der Leitfähigkeit erschlossenen Werten ziemlich gut übereinstimmt. Für den *unteren* Bandteil können wir ferner setzen $q_0 = 2K$, $dE/dK = \hbar^2 K/m$, dann wird aus (40)

$$F \approx \frac{2 \pi^3 \cdot (2 m \cdot \Delta E)^{3/2}}{9 \nu \cdot M m u a} \cdot J \quad (42)$$

mit

$$J = \frac{9}{q_0^3} \cdot \int_0^{q_0} \frac{dq}{q} \int_0^q (1 + 2N) q^2 dq. \quad (43)$$

Die Faktoren in J sind so gewählt, daß sich für $T = 0$ (d. h. $N = 0$) der Wert 1 ergibt. Im *oberen* Teile des Bandes (das soll heißen im Falle unserer Fig. 6c) gilt (42) nicht; da jedoch die Stoßwahrscheinlichkeit in der oberen Bandhälfte ungefähr ebenso groß ist wie in der unteren, können wir für die

¹⁾ Die Bemerkung von Bethe, daß C die mittlere kinetische Energie des Leitungselektrons ist, erscheint demnach fragwürdig.

Feldstärke am oberen Ende des Bandes etwa den doppelten Wert von (42) für die Mitte des Bandes setzen, d. h. $q_0 \approx 2\pi/a \cdot \sqrt[3]{3/4\pi}$ (s. etwa Bethe a. a. O.), $\Delta E \sim 3h^2/16 ma^2$, wenn man die Breite des erlaubten Bandes aus dem dreidimensionalen Kronig-Modell entnimmt. Das ergibt:

$$F \approx \sqrt{\frac{3}{2}} \cdot \frac{\pi^3 h^3}{24 v \cdot a^4 M m u} \cdot J. \quad (44)$$

Die Diskussion dieses Ergebnisses erfolgt in Abschnitt 11.

9. Statistisches Gleichgewicht zwischen Beschleunigung und Bremsung.

Wir nehmen nun an, daß bei einer gewissen Energiefläche der Energie E gerade Feld und Stöße sich das Gleichgewicht halten; bei kleineren Energien überwiegt dann das Feld, bei größeren die Stöße, so daß das Elektron im Mittel die Energie E haben wird und, sofern nur die Stöße häufig sind (d. h. die Feldstärke nicht größer ist als die in Abschnitt 8 berechnete), wenig von dieser Energiefläche abweicht. Die Berechnung der zu einer bestimmten Feldstärke gehörigen „Gleichgewichtsenergie“ vollziehen wir in zwei Schritten: zuerst berechnen wir unter der Annahme, daß die Energie erhalten bleibt, die relative Häufigkeit der verschiedenen Impulsrichtungen. Das Feld bewirkt dabei, daß trotz der ausgleichenden Wirkung der Stöße die dem Feld entgegen gerichteten Impulse bevorzugt werden. — Der zweite Schritt besteht darin, aus der gefundenen Richtungsverteilung den mittleren Energiezuwachs durch das Feld zu berechnen. Die Bedingung, daß dieser gleich dem Energieverlust durch die Stöße ist, liefert dann den Wert der Energie E .

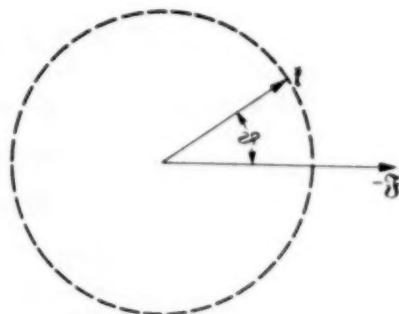


Fig. 7 (siehe Text).

Die Verteilungsfunktion $f(\vartheta)$, welche angibt, wie häufig die Wellenzahl \mathfrak{k} mit dem Felde den Winkel $\pi - \vartheta$ einschließt (wegen des negativen Vorzeichens der Ladung ist dann ϑ der Winkel zwischen „Impuls“ und Beschleunigung), ist gleich der stationären Verteilung einer großen Anzahl unabhängiger Elektronen über die Winkelwerte. Diese ergibt sich nun aus der Bedingung, daß die mittlere Änderung des Winkels durch das Feld entgegengesetzt gleich ist der mittleren Änderung durch die Stöße. Die mittlere zeitliche Änderung von ϑ infolge des Feldes entnimmt man aus (34) (s. Fig. 7) zu:

$$\left. \frac{d\vartheta}{dt} \right|_{\text{Feld}} = \frac{eF}{\hbar K} \cdot \sin \vartheta. \quad (45)$$

Die mittlere Änderung von ϑ durch Stöße ist

$$\left. \frac{d\vartheta}{dt} \right|_{\text{Stöße}} = \frac{1}{f(\vartheta)} \cdot \int (\vartheta' - \vartheta) w(\vartheta', \vartheta) \{f(\vartheta) - f(\vartheta')\} d\Omega', \quad (46)$$

worin $w(\vartheta, \vartheta')$ die Übergangswahrscheinlichkeit zwischen den Stellen ϑ und ϑ' der Energiefläche ist. Um hier weiterrechnen zu können, tun wir so, als wenn nur kleine Sprünge vorkämen — diese Annahme ist nicht richtig, ändert aber die Größenordnung des Resultats nicht. Wir setzen entsprechend

$$\vartheta' - \vartheta = \frac{q}{K} \cdot \cos \varphi; \quad f(\vartheta) - f(\vartheta') = -\frac{q}{K} \cdot \cos \varphi \cdot \frac{df}{d\vartheta}. \quad (47)$$

φ ist der Azimut von $\vartheta' - \vartheta$ gegen die Ebene ($\mathfrak{f}, \mathfrak{g}$). Die Übergangswahrscheinlichkeit ist (s. Bethe a. a. O.)

$$w(\vartheta', \vartheta) d\Omega' = (1 + 2N) \cdot D(E) \cdot q^2 dq \cdot \frac{d\varphi}{2\pi}. \quad (48)$$

$D(E)$ ist durch (37) gegeben. Aus (46) wird

$$\left. \frac{d\vartheta}{dt} \right|_{\text{Stöße}} = -\frac{q_0^5 \cdot D(E)}{10 K^2} \cdot J' \quad (49)$$

mit

$$J' = \frac{5}{q_0^5} \cdot \int_0^{q_0} (1 + 2N) q^4 dq. \quad (50)$$

Die Faktoren in J' sind wieder so gewählt, daß für $T = 0$ der Wert 1 resultiert. q_0 ist die obere Grenze der Integration, welche für kleine K (s. Fig. 6a) bei $q_0 = 2K$ liegt.

Die Verteilung f ist stationär, wenn

$$\left. \frac{d\vartheta}{dt} \right|_{\text{Feld}} + \left. \frac{d\vartheta}{dt} \right|_{\text{Stöße}} = 0, \quad (51)$$

d. h.

$$\frac{eF}{\hbar K} \sin \vartheta = \frac{q_0^5 D}{10 K^2} \cdot J' \cdot \frac{1}{f} \cdot \frac{df}{d\vartheta}, \quad (52)$$

oder integriert

$$f \sim e^{-\frac{10 K e F}{\hbar q_0^5 D \cdot J'} \cdot \cos \vartheta} \approx 1 - \frac{10 K e F}{\hbar q_0^5 D \cdot J'} \cos \vartheta. \quad (53)$$

Der Exponent ist, wie sich später herausstellt, so klein, daß wir ohne merklichen Fehler entwickeln können.

Wir kommen jetzt zum zweiten Schritt unserer Rechnung, nämlich zur Bestimmung der Energieänderung durch das Feld und die Sprünge. Mit Hilfe der Winkelverteilung (53) erhält man

$$\left. \frac{dE}{dt} \right|_{\text{Feld}} = \int_{-1}^1 \frac{dE}{dK} \cdot \frac{dK}{dt} \cdot f \cdot d(\cos \vartheta) / \int_{-1}^1 f d(\cos \vartheta). \quad (54)$$

Wegen (34) (s. auch Fig. 7) ist

$$\frac{dK}{dt} = -\frac{eF}{h} \cdot \cos \vartheta. \quad (55)$$

Daher wird aus (54):

$$\left. \frac{dE}{dt} \right|_{\text{Feld}} = \frac{eF}{h} \cdot \frac{dE}{dK} \cdot \frac{10 K e F}{3 \cdot h q_0^5 D \cdot J'}. \quad (56)$$

Der Energieverlust durch Stöße ergibt sich aus der spontanen Emission (d. i. die Differenz zwischen der Emission und Absorption von Gitterquanten) zu

$$-\left. \frac{dE}{dt} \right|_{\text{Stöße}} = D \cdot \int_0^{q_0} h u q^3 dq = \frac{h u}{4} q_0^4 \cdot D, \quad (57)$$

worin wieder von der Dispersion abgesehen ist und u die Schallgeschwindigkeit für lange Wellen bedeuten soll.

Die Ausdrücke (56) und (57) müssen nun gleich groß sein, wenn wir unter E die „Gleichgewichtsenergie“ verstehen wollen. Dies gibt:

$$\left. \begin{aligned} (eF)^2 &= \frac{3}{40} \cdot \frac{h^3 u \cdot q_0^9}{K \cdot dE/dK} \cdot D^2 \cdot J', \\ &= \frac{h^3 a^6 \cdot C^4 q_0^9 \cdot J'}{1080 \cdot \pi^2 \cdot M^2 u \cdot K (dE/dK)^3} \end{aligned} \right\} \quad (58)$$

Hieraus kann man ersehen, daß die Entwicklung des Exponenten in (53) berechtigt war; man hat nämlich

$$\left(\frac{10 K e F}{h q_0^5 \cdot D \cdot J'} \right)^2 < \frac{15 \cdot h u K}{2 q_0 \cdot dE/dK} \sim \frac{15 m u}{4 h K} \sim \frac{1}{40 \cdot \sqrt{V}},$$

worin V die Voltgeschwindigkeit. Für Energien von einigen Volt, welche uns allein interessieren, ist dies kleiner als $1/30$. Der relative Fehler in (56) ist, wie man leicht sieht, $1/15$ dieses Betrages, also wenige Promille.

Da das berechnete Gleichgewicht nur im unteren Teile des Energiebandes eintreten kann, setzen wir in guter Näherung wieder $E = h^2 \cdot K^2/2m$ und $q_0 = 2K$, und erhalten

$$F \approx \frac{2 \pi^3 \cdot (2m E)^{5/4}}{M m a u} \sqrt{\frac{3 m u}{5} \cdot J'}. \quad (59)$$

Die Voraussetzung, daß die Stöße häufig sind, d. h. daß F nach (59) kleiner wird als nach (42), bedeutet

$$5 \cdot \sqrt{2mE} \cdot J^2 > 243 v^2 m u J'.$$

10. *Temperaturabhängigkeit der Durchbruchfeldstärke.* Bevor wir Zahlenwerte für die Durchbruchfeldstärke angeben können, müssen wir die Faktoren J und $\sqrt{J'}$ auswerten, welche die Temperaturabhängigkeit

der Feldstärke enthalten. Aus (43) und (50) erhält man durch Transformation der Integrationsvariablen:

$$J = \frac{9}{z_0^3} \cdot \int_0^{z_0} \frac{dz}{z} \int_0^z \left(1 + \frac{2}{e^z - 1}\right) z^2 dz, \quad (60)$$

$$J' = \frac{5}{z_0^5} \int_0^{z_0} \left(1 + \frac{2}{e^z - 1}\right) z^4 dz, \quad (61)$$

mit

$$z_0 = \frac{\hbar u q_0}{k \tau}. \quad (62)$$

Für $z_0 \rightarrow \infty$ haben beide Ausdrücke den Wert 1, für $z_0 \rightarrow 0$ erhält man leicht

$$J_0 = \frac{9}{2 z_0}; \quad J'_0 = \frac{5}{2 z_0}. \quad (63)$$

Den gesamten Verlauf der Funktionen J und J' als Funktion von $1/z_0$ zeigt Fig. 8. Die beigefügte ungefähre Temperaturskala bezieht sich auf

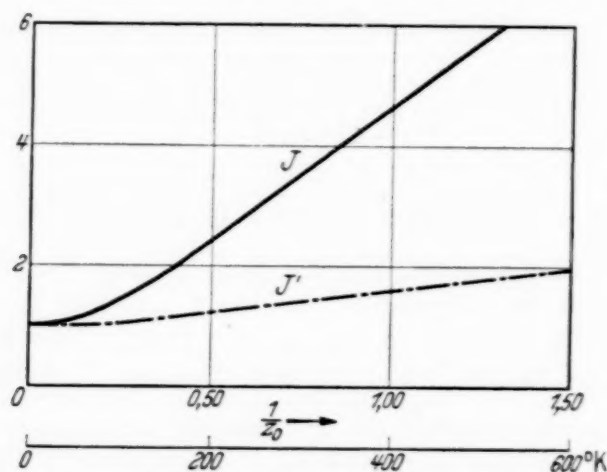


Fig. 8. Temperaturabhängigkeit der Durchbruchfeldstärke nach der Ionisationstheorie.

$q_0 = 2\pi/a \cdot \sqrt[3]{3/4\pi}$, was nach Abschnitt 8 für den oberen Bandteil zu nehmen ist.

II. Numerischer Wert der Durchbruchfeldstärke. Man hat drei Fälle zu unterscheiden (s. Fig. 9): a) Die Breite des verbotenen Bandes ist nicht größer als der untere Teil des Leitungsbandes. Dann ist die Durchschlagsfeldstärke durch (42) und (59) gegeben, und zwar hat man von diesen beiden Werten den kleineren zu nehmen. Indem man für J und J' den Grenzwert für hohe Temperaturen aus (63) einsetzt, erhält man

$$F \approx \left\{ \begin{array}{ll} \frac{\pi^3 E \cdot k T}{r M u^2 a} & \text{für } k T < 12 r^2 m u^2. \\ \frac{2 \pi^3 E \sqrt[3]{3 m k T}}{M u a} & \text{für } k T > 12 r^2 m u^2. \end{array} \right\} \quad (64)$$

Um den ungefähren Zahlenwert zu sehen, setzen wir die Konstanten von Steinsalz ein, nämlich $M = 5 \cdot 10^{-23}$, $u = 4 \cdot 10^5$, $a = 3 \cdot 10^{-8}$:

$$F \approx 10^6 \cdot \Delta E \times \left\{ \begin{array}{ll} \frac{T}{57 \nu} & \text{für } T < 13 \nu^2, \\ \sqrt{\frac{T}{250}} & \text{für } T > 13 \nu^2. \end{array} \right\} \quad (64a)$$

Für $\nu = 5$ ist $13 \nu^2 = 3250$ K.

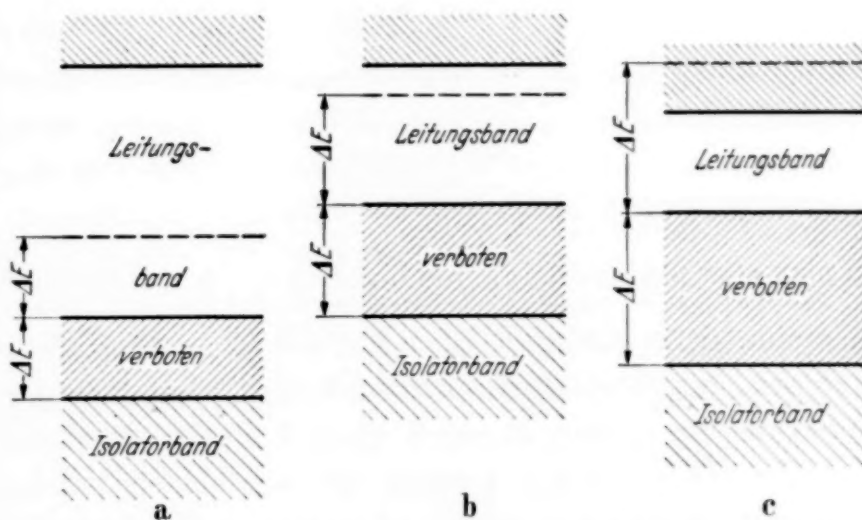


Fig. 9. Die drei möglichen Verhältnisse zwischen verbotener Zone und Leitungsband.

b) Die Breite des verbotenen Bandes ist größer als der untere Teil des Leitungsbandes; dann kann nur die Seltenheit der Stöße zum Durchschlag führen, und wir haben für hohe Temperaturen nach (44) und (63):

$$F \approx \sqrt{\frac{3}{2}} \cdot \sqrt{\frac{4\pi}{3}} \cdot \frac{3\pi^3 h^2 k T}{16 \nu \cdot a^3 \cdot M m u^2} \approx 22 \cdot 10^4 \cdot \frac{T}{\nu} \text{ (Volt/cm)}. \quad (65)$$

Es sei erwähnt, daß man den Verhältnissen im obersten Teile des Bandes dadurch Rechnung tragen müßte, daß man für ν kleinere Werte einträgt; wenn die Ionisierungsenergie gleich den allerhöchsten im Leitungsbande möglichen Energien wird, wird die Durchschlagsfeldstärke dadurch sehr groß und man erhält einen stetigen Anschluß an den folgenden Fall c).

c) Das verbotene Band ist breiter als das Leitungsband. Dann ist Lawinenbildung unmöglich, weil kein Leitungselektron die zur Stoßionisation nötige Energie besitzen kann.

Bei genauerer Rechnung müßten sich sämtliche gegebenen Ausdrücke für die Durchschlagsfeldstärke etwas verkleinern, da alle Vernachlässigungen auf eine Vergrößerung des Ergebnisses hinauslaufen. Dies gilt besonders von der Abschätzung (41) für C , welche im Durchschnitt um etwa 20 % zu groß sein dürfte.

12. *Vergleich mit der Rechnung von Fröhlich.* Fröhlich läßt die endliche Breite des Leitungsbandes außer Betracht (nimmt also keine Rücksicht auf die auftretenden Braggschen Reflexionen) und beschäftigt sich nur mit dem Fall, daß die Stöße häufig sind und das Feld der Bremsung durch die Stöße bei einer bestimmten Energie das Gleichgewicht hält. Für die Feldstärke, welche dazu nötig ist, ergibt sich auch bei Fröhlich ziemlich genau unsere Formel (58), welche von ihm auf große wie auf kleine Energien angewendet wird. Für kleine Ionisierungsenergien erhält man so die richtige Durchschlagsfeldstärke, allerdings nur für hohe Temperaturen [s. (64a)]. Für große Energien dagegen, d. h. nach Fröhlich für $2K > \sqrt[3]{2} \cdot \pi/a$, ist (58) überhaupt nicht anwendbar, da wir uns dann im Falle der Fig. 6c befinden und ein Gleichgewicht zwischen Feld und Stößen nicht eintreten kann (s. Abschnitt 7, Ende).

Wenn man aber mit Fröhlich von den Braggschen Reflexionen ganz absieht und für große Energien $q_0 = \sqrt[3]{2} \cdot \pi/a$, $E = \hbar^2 \cdot K^2/2m$ setzt, dann ergibt sich, daß die „Gleichgewichtsfeldstärke“ bei $E \approx q_0^2/8m$ ein Maximum hat und für größere Energien wie $1/E$ abfällt. Fröhlich setzt nun die zur Ionisierungsenergie gehörige Gleichgewichtsfeldstärke gleich der Durchbruchfeldstärke und gelangt so zu dem erstaunlichen Resultat, daß die nötige Feldstärke um so kleiner ist, je größer die Ionisierungsenergie ist, welche überwunden werden muß. In Wahrheit müssen jedoch, wenn eine Lawine entstehen soll, Elektronen von der Energie Null bis zur Ionisierungsenergie beschleunigt werden; die Feldstärke muß groß genug sein, um während des ganzen Beschleunigungsvorgangs die Bremsung zu überwinden — die Durchschlagsfeldstärke müßte also gleich dem erwähnten Maximum der Gleichgewichtsfeldstärke sein, unabhängig von der Ionisierungsenergie.

Schluß. Vergleich mit dem Experiment.

Die Durchschlagsfeldstärke ergibt sich sowohl nach der wellenmechanischen wie nach der Elektronen-Stoßionisations-Theorie ungefähr von der richtigen Größe. Jedoch scheitert ein genauer Vergleich mit dem Experiment — auch wenn man die Rechnung genauer durchführt, als es in dieser Arbeit geschehen ist — an dem Fehlen einer Reihe von Unterlagen: wir kennen weder die Breite der verschiedenen Energiebänder, noch innerhalb dieser Bänder die Abhängigkeit zwischen Energie und Wellenzahl. Mehr Aufschluß liefert der Vergleich der theoretischen Temperaturabhängigkeit mit dem Experiment. Nach der wellenmechanischen Theorie [s. Formel (27)]

ändert sich die Durchbruchfeldstärke mit der Temperatur nur, soweit sich die Breite des verbotenen Energiebandes und die Gitterkonstante verändert; man darf erwarten, daß ΔE mit einer höheren Potenz von a abnimmt, also auch die Feldstärke. Ganz anders nach der Ionisationstheorie, welche nach unserer Rechnung die starke Temperaturabhängigkeit der Fig. 8 liefert. — Die Messungen an Steinsalz von Inge und Walther¹⁾, welche im Gegensatz zu früheren Messungen der Temperaturabhängigkeit für die Feldstärke die richtigen Werte von etwa $2 \cdot 10^6$ Volt/cm ergeben, zeigen eine von der Temperatur unabhängige Feldstärke. In Tabelle 2 (S. 639 der angeführten Arbeit) findet man 14 Meßwerte bei 20° C und 7 Werte bei 250° bis 350° C (im Mittel 293° C); berechnet man hieraus den Mittelwert und aus der Streuung dessen mittleren Fehler, dann erhält man:

$$\begin{aligned} F_{(20^\circ \text{C})} &= 1,838 \pm 0,018 \text{ (Mill. Volt/cm),} \\ F_{(300^\circ \text{C})} &= 1,776 \pm 0,039 \text{ (Mill. Volt/cm).} \end{aligned} \quad (66)$$

Dies bedeutet bestimmt eine kleine *Abnahme*, während aus Fig. 8 eine Zunahme um mindestens 40 % folgen würde. Da der lineare Ausdehnungskoeffizient von Steinsalz $4 \cdot 10^{-5}$ beträgt, vergrößert sich die Gitterkonstante von 20° bis 300° C im Verhältnis 1,012. Das Verhältnis $1,033 \pm 0,03$ der Mittelwerte entspricht einer Änderung von F etwa mit a^{-3} .

Im allgemeinen besteht durchaus die Möglichkeit, daß der wellenmechanische und der Ionisationsmechanismus nebeneinander auftreten, sei es, daß gewisse Substanzen auf die eine, andere auf die andere Weise zum Durchbruch gelangen, sei es auch, daß bei ein und derselben Substanz bei tiefen Temperaturen die Stoßionisation zum Durchschlag führt, bei höheren Temperaturen das Durchbrechen der Braggschen Reflexion (bei noch höheren schließlich der Wärmedurchschlag). Die Kurve der Temperaturabhängigkeit der Durchbruchfeldstärke zerfiele dabei in drei Teilstücke (s. Fig. 10). Leider fehlen zur Zeit noch die Messungen, um einen Vergleich mit der Wirklichkeit durchführen zu können.

Die Durchschlagsfeldstärke ist in der Reihe der Alkalihalogenide nach v. Hippel ungefähr proportional zu Reststrahlfrequenz/Gitterkonstante. Doch ist sie ungefähr ebenso genau proportional zu a^{-4} . Ob diese Abhängig-

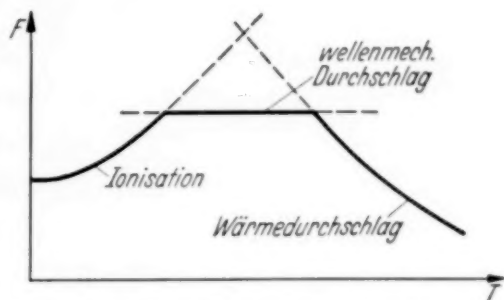


Fig. 10. Schema der Temperaturabhängigkeit der Durchschlagsfeldstärke.

¹⁾ L. Inge u. A. Walther, ZS. f. Phys. **71**, 627, 1931.

keit durch eine der angeführten Theorien erklärt werden kann, muß eine spätere Untersuchung lehren. Nach den Formeln der wellenmechanischen Theorie hieße dies, daß die Breite des verbotenen Bandes $\Delta E \sim a^{-2,5}$ sein müßte; diese Beziehung ähnelt auffallend der Abhängigkeit $\Delta E \sim a^{-2}$, welche für die *F*-Bande der Alkalihalogenide von Mollwo festgestellt wurde¹⁾.

Ein weiterer Anhalt für den Vergleich mit dem Experiment ergibt sich aus dem Richtungsdurchschlag und aus der Richtungsabhängigkeit der Durchschlagsfeldstärke. Der Durchschlag folgt nicht der Feldrichtung, sondern bei Steinsalz der Flächendiagonalrichtung oder auch der Oktaeder-richtung. Dies erklärt v. Hippel dadurch, daß infolge der Potentialverhältnisse im Gitter die betreffenden Richtungen leichter gangbar sind als etwa die Würfelrichtung. Diese Betrachtungen behalten ihre Gültigkeit, auch wenn man statt des Ionisationsmechanismus den wellenmechanischen zugrunde legt; denn die Richtungen, in welcher sich (nach v. Hippel) die Leitungselektronen am besten beschleunigen lassen, werden dieselben sein, in welchen sich die durch das Feld frei gemachten Isolatorelektronen am liebsten bewegen. Zwischen dem Richtungsdurchschlag und der Richtungsabhängigkeit der Feldstärke besteht dabei nach der wellenmechanischen Theorie kein unmittelbarer Zusammenhang. Ähnliches zeigen auch die angeführten Messungen von Inge und Walther: der Durchschlag erfolgt in Steinsalz bei 20° und 300° C unter verschiedenen Richtungen, während die Durchbruchfeldstärke dieselbe ist. Durch den Zusammenhang zwischen Richtungsdurchschlag und Richtungsabhängigkeit der Feldstärke, den die Ionisationstheorie fordert, gerät v. Hippel in Schwierigkeiten (s. ZS.f. Phys. a. a. O.), während sich nach der wellenmechanischen Theorie auch die Richtungsabhängigkeit zwanglos erklärt. Dies scheint ein weiterer Hinweis darauf, daß bei Steinsalz in einem gewissen Temperaturbereich die wellenmechanische Erklärung des Durchschlags zutreffend ist. Leider stützen sich diese Aussagen alle auf die einzige Meßreihe, welche Inge und Walther bei 300° C an Steinsalz gewonnen haben, und auf die Messungen von v. Hippel an Steinsalz in Richtung (100), (110) und (111). Eingehende und zuverlässige Messungen der Temperatur- und Richtungsabhängigkeit an den verschiedenen Alkalihalogenidkristallen wären daher dringend erwünscht.

Königsberg i. Pr., Institut für theoretische Physik der Universität,
den 26. Juni 1939.

¹⁾ E. Mollwo, Über die Absorptionsspektren photochemisch verfärbter Alkali-Halogenidkristalle, Göttinger Berichte, 1931.

Die Optische Katalyse des Raman-Effekts und eine neue Technik für seine Erzeugung.

Von K. Prosad und D. K. Bhattacharya, Patna (Indien).

Mit 4 Abbildungen. (Eingegangen am 16. März 1939.)

An Wasser, 21%iger Salpetersäure, Methyl- bis Butylalkohol, Aceton und Pyridin werden die Absorptions- und Fluoreszenzbanden beobachtet, wobei den reinen Flüssigkeiten KMnO_4 oder $\text{Er}(\text{NO}_3)_3$ als „Optischer Katalysator“ hinzugefügt wurden. Die gefundenen Abstände der Banden ergeben teils die Ramanfrequenzen der Flüssigkeiten, teils können sie als deren Summe gedeutet werden.

1. Einleitung.

In einer 1935 veröffentlichten Arbeit ¹⁾ haben die Verfasser die Wellenlängen der Absorptionsbanden von Didymiumglas als Anregungsfrequenzen benutzt und gezeigt, daß die Abstände zwischen diesen und den Frequenzen der am gleichen Glas beobachteten Fluoreszenzbanden gut mit den Ramanverschiebungen übereinstimmen, die zahlreiche Experimentatoren an verschiedenen Glas-sorten beobachtet hatten. Diese Übereinstimmung hat die Verfasser zu der Annahme geführt, daß es sich bei Glas nicht um einen Einzelfall handle, sondern daß weitere Untersuchungen auch bei anderen Substanzen ähnliche Verhältnisse aufdecken könnten. Die vorliegende

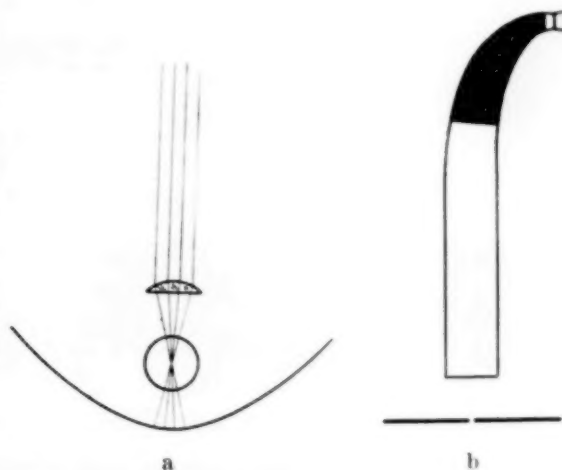


Fig. 1. Versuchsanordnung.

Arbeit soll vor allem eine große Zahl von Beobachtungsdaten an verschiedenen Substanzen liefern, deren Raman-Spektren schon früher in der üblichen Weise untersucht worden sind. Die hier tabellierten Ergebnisse wurden erhalten, indem kleine Mengen von Kaliumpermanganat oder Erbiumnitrat in verschiedenen Flüssigkeiten gelöst wurden. Diese Salze wurden gewählt wegen ihrer mehr oder minder scharfen Absorptionsbanden, die sie in Lösung zeigen — ein Verhalten, das für die Anwendung der neuen Technik von ausschlaggebender Wichtigkeit ist. Die Wirkung

¹⁾ K. Prosad, D. K. Bhattacharya und L. M. Chatterjee, ZS. f. Phys. 98, 324, 1935.

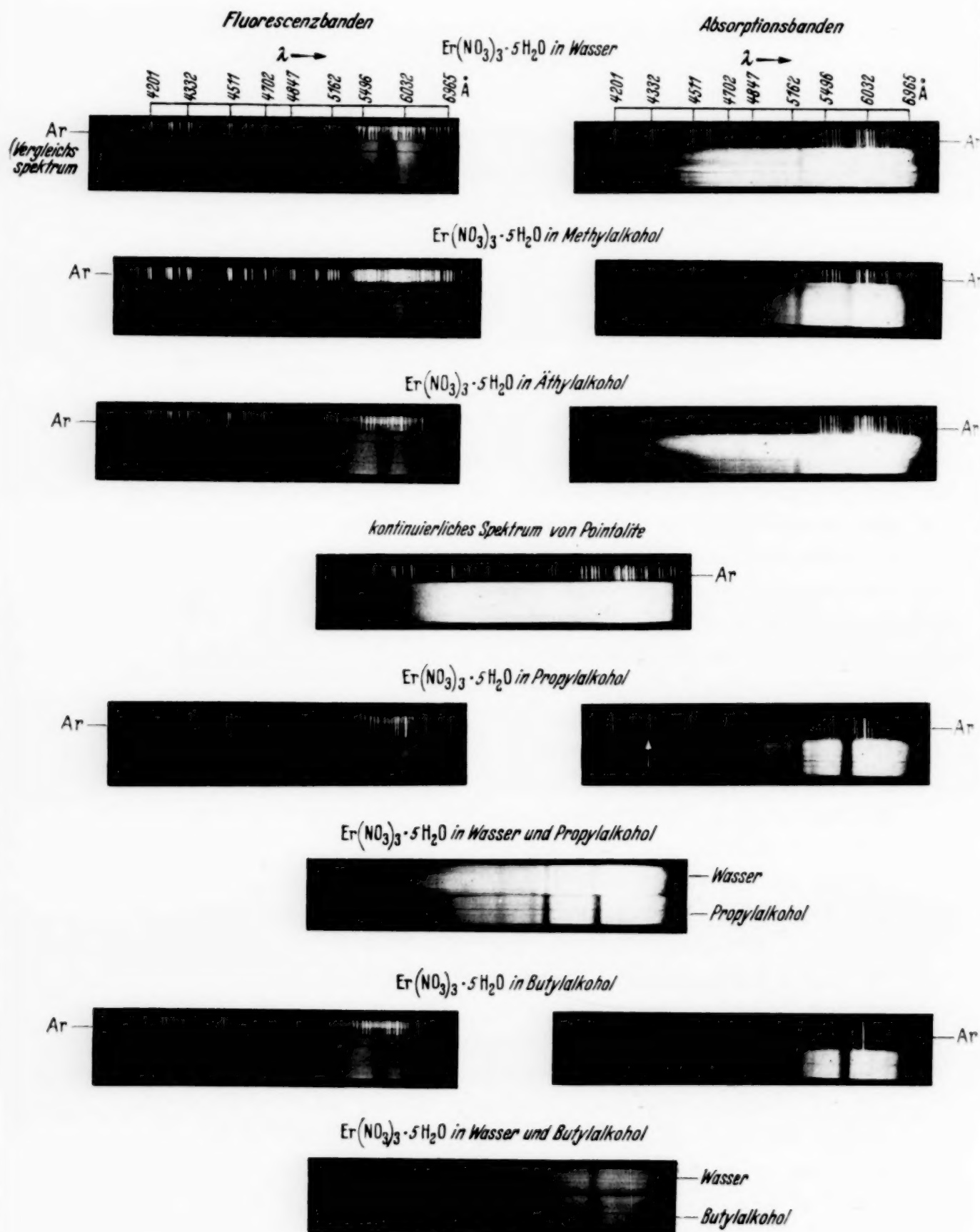


Fig. 2a.

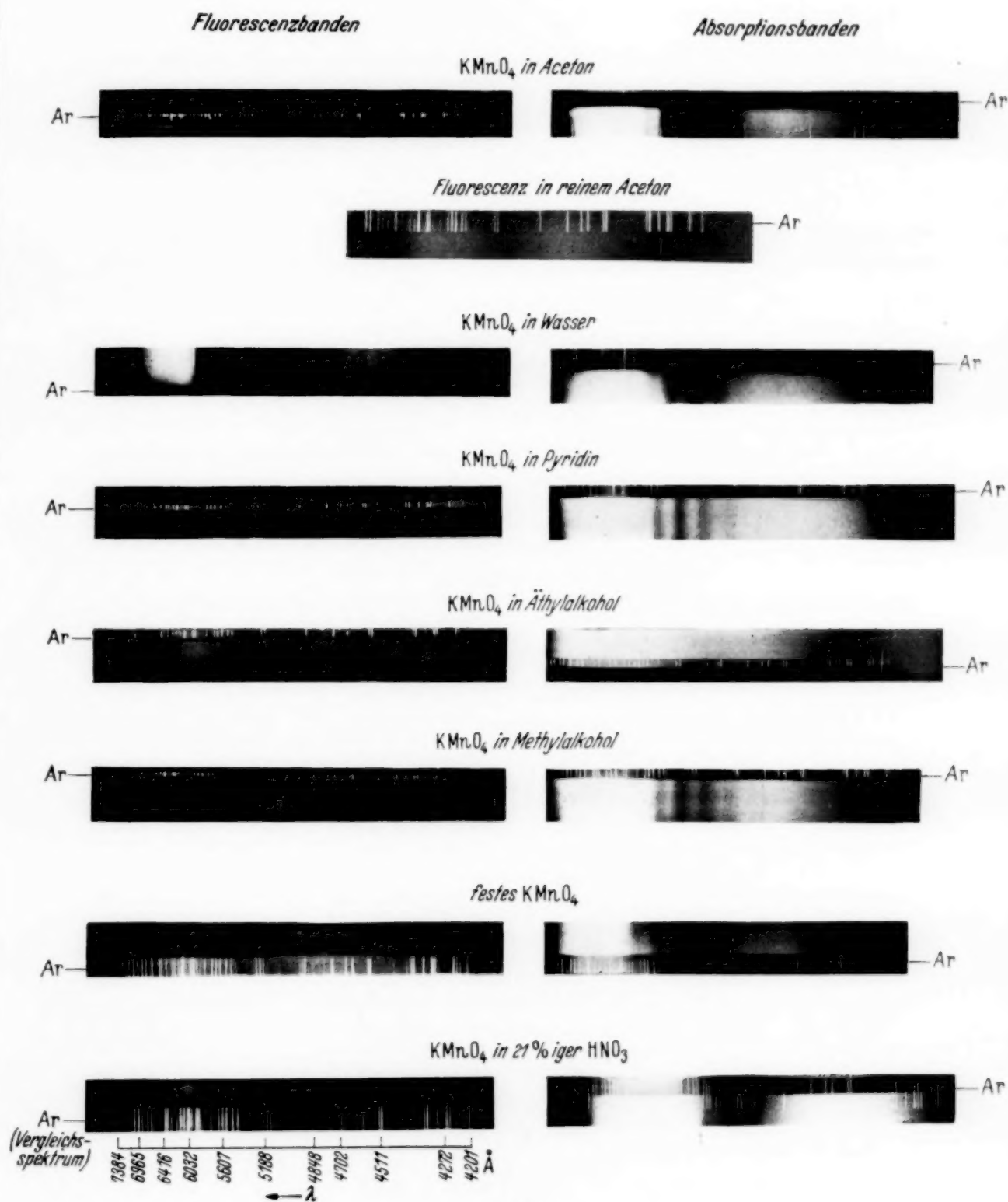


Fig. 2b.

Fig. 2a und b. Fluoreszenz- und Absorptionsspektren verschiedener Substanzen.

(Verg
spei

geringer Mengen solcher Salze wurde von den Verfassern in einer Zuschrift an die Nature ¹⁾ „Optische Katalyse“ genannt, und diese Auffassung wurde durch eine in derselben Zeitschrift von Hartley veröffentlichte Bemerkung ²⁾ unterstützt. In gleicher Richtung arbeitend fand Banerjea ³⁾, daß die Beziehung bei einigen organischen Flüssigkeiten unter Verwendung von Anthrazen als optischem Katalysator gut erfüllt ist. Diese Angaben unterstützen unsere Ansicht, daß mit geeigneten optischen Katalysatoren der Raman-Effekt verschiedener Medien aus den beobachteten Wellenlängen der Absorptions- und der Fluoreszenzbanden berechnet werden kann.

2. Experimentelle Anordnung und Arbeitsweise.

Fig. 1 zeigt die Raman-Röhre üblichen Typs und die optische Anordnung zur Erzeugung der Fluoreszenzspektren mit Hilfe des Sonnenlichtes. Durch eine Zylinderlinse und einen Parabolspiegel wurde das Fluoreszenzlicht verstärkt. Es fiel dann in Richtung der Achse der Raman-Röhre auf den Spalt eines Hilgerschen Glasprismen-Spektrographen

Tabelle 1. Destilliertes Wasser.

Benutzter optischer Katalysator	Beobachtete Absorptionsbanden		Beobachtete Fluoreszenzbanden		Nummern der Raman-Linien, die mit den Fluoreszenzbanden übereinstimmen
	λ in Å	ν in cm^{-1}	λ in Å	ν in cm^{-1}	
K Mn O ₄	4556	21 943 (a)	4475	22 340 (A)	2
	4710	21 225 (b)			
	4870	20 528 (c)	4560	21 923 (B)	
	5066	19 734 (d)			2
	5244	19 064 (e)	6051	16 522 (C)	
	5438	18 384 (f)			2
	5700	17 539 (g)	6397	15 628 (D)	
Er(NO ₃) ₃ · 5 H ₂ O	4437	22 531 (h)	4412	22 659 (E)	3
	4507	22 181 (i)	4458	22 425 (F)	
	4622	21 629 (j)	4598	21 742 (G)	
	4693	21 322 (k)	4660	21 453 (H)	3
	4752	21 038 (l)	4715	21 203 (I)	
	4801	20 823 (m)	4780	20 914 (J)	3
	4860	20 570 (n)	4938	20 245 (K)	
	5100	19 602 (p)	5175	19 318 (L)	3
	5221	19 148 (q)	5340	18 721 (M)	2
	5745	17 401 (r)	5615	17 804 (N)	3
			6035	16 565 (O)	3
			6348	15 748 (P)	
			6485	15 416 (Q)	
			6625	15 090 (R)	

¹⁾ K. Prosad und D. K. Bhattacharya, Nature **138**, 510, 1936. —

²⁾ R. V. L. Hartley, ebenda **139**, 329, 1937. — ³⁾ G. B. Banerjea und B. Mishra, ZS. f. Phys. **106**, 669, 1937.

mit konstanter Ablenkung auf. Die Aufnahmen erfolgten mit planchromatischen Ilford-Platten und erforderten je nach der Stärke der Streustrahlung Expositionszeiten von zwei bis fünf Stunden.

Die Absorptionsspektren wurden mit demselben Spektrographen in der üblichen Weise aufgenommen, wobei eine elektrische Glühlampe als

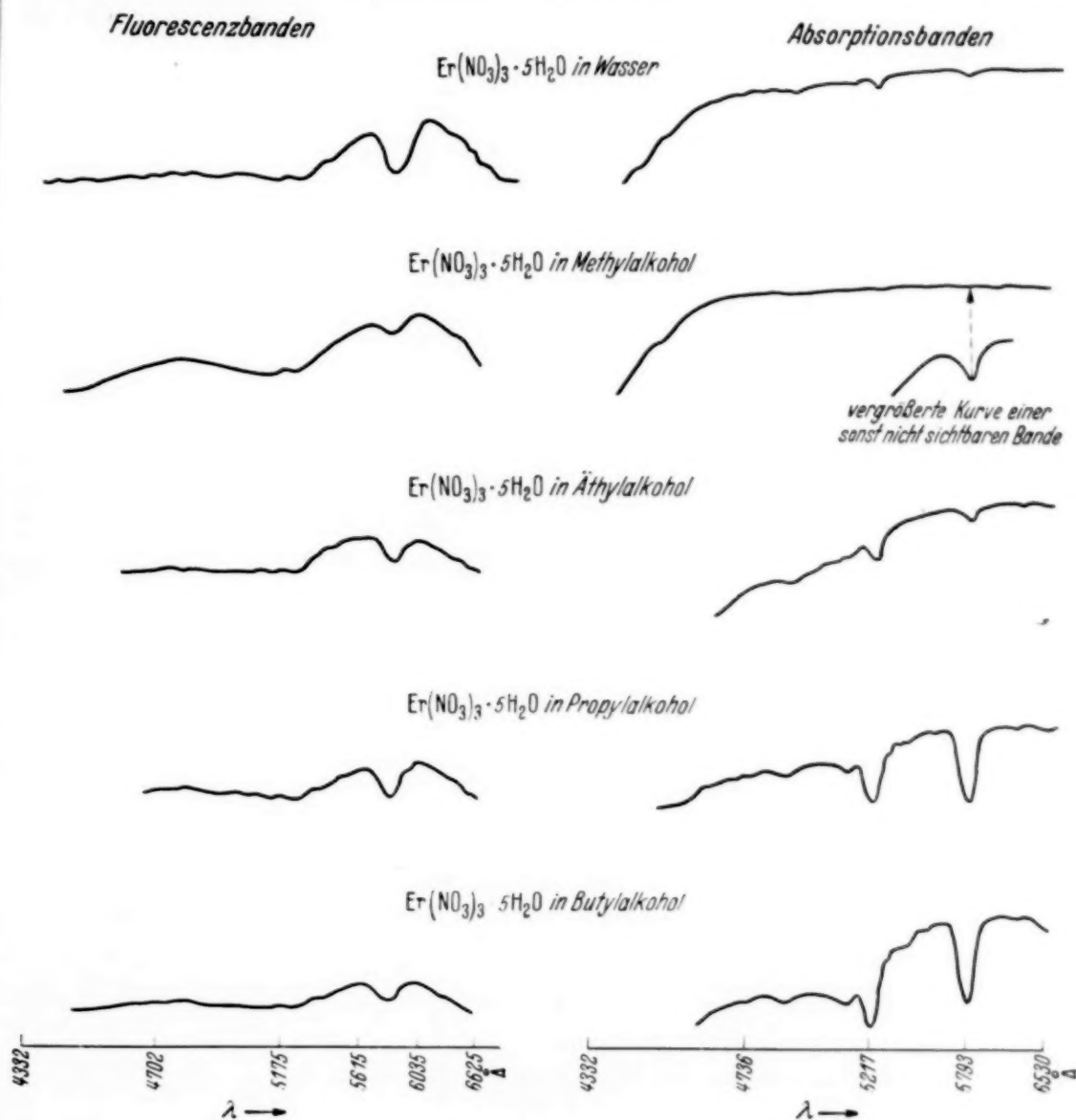


Fig. 3a. Photometerkurven der Fluoreszenz- und Absorptionsbanden verschiedener Substanzen.

kontinuierliche Lichtquelle diente. Das Fluoreszenz- und das Absorptionsspektrum sind für eine gegebene Substanz und einen gewählten optischen Katalysator nebeneinander in Fig. 2a und b wiedergegeben. Mikrophotometerkurven dieser Spektren finden sich in Fig. 3a und b. Sie geben einen besseren Überblick über die Fluoreszenzspektren und erlauben auch, die Lagen der Bandenmaxima genauer zu bestimmen.

3. Die experimentellen Ergebnisse und ihre Diskussion.

1. *Destilliertes Wasser.* Tabelle 1 gibt die Wellenlängen und Wellenzahlen der Absorptions- und Fluoreszenzbanden für die beiden optischen Katalysatoren. Tabelle 2 vergleicht einige der von früheren Autoren angegebenen Raman-Verschiebungen mit den von uns erhaltenen Werten.

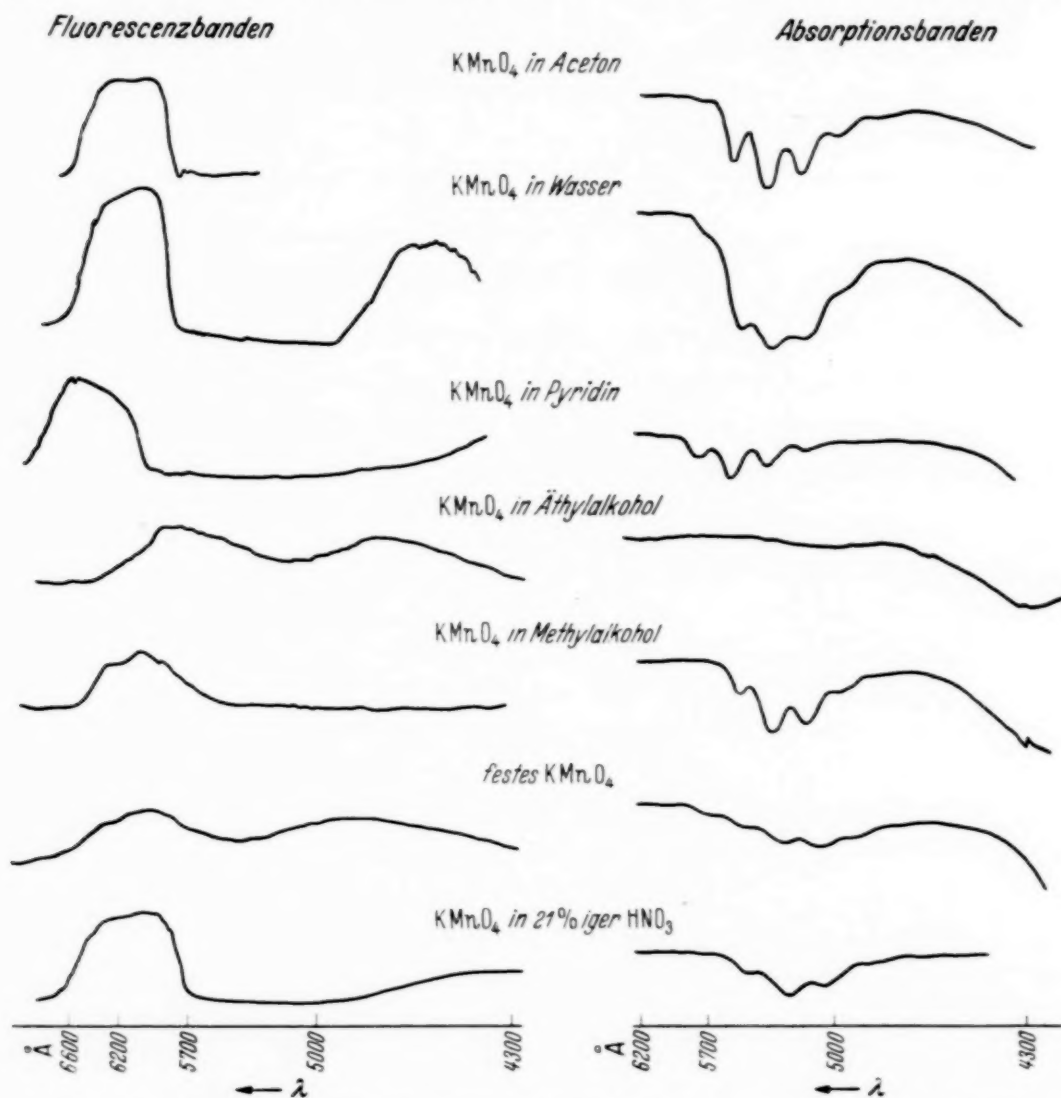


Fig. 3b. Photometerkurven der Fluoreszenz- und Absorptionsbanden verschiedener Substanzen.

Die Übereinstimmung kann befriedigend genannt werden. Tabelle 3 enthält die aus unseren Beobachtungen entnommenen Kombinationsverschiebungen, die sich, wie gezeigt wurde, aus den Einzelwerten der von uns und anderen Autoren beobachteten Raman-Verschiebungen ableiten lassen. Auch hier erscheint die Übereinstimmung zwischen den berechneten und beobachteten Werten befriedigend. Es mag hier angemerkt werden, daß die bei Wasser wohlbekannte Verschiebung um 1650 cm^{-1} in einer großen Zahl von Kombinationen auftritt.

Tabelle 2. Destilliertes Wasser.

Einige Raman-Verschiebungen, berechnet aus den Beobachtungswerten der Tabelle 1.

$\delta \nu$ in cm^{-1} (andere Beobachter)	$\delta \nu$ in cm^{-1} (aus eigenen Beobachtungen)	$\delta \nu$ in cm^{-1} (andere Beobachter)	$\delta \nu$ in cm^{-1} (aus eigenen Beobachtungen)
—	91 ($J - m$)	3560 (Specchia) ³⁾	3518 ($k - N$)
—	106 ($h - F$)		3539 ($B - f$)
—	113 ($G - j$)		3513 ($J - r$)
—	119 ($k - I$)		3511 ($E - q$)
—	124 ($l - J$)		Mittel 3520
—	128 ($E - h$)		—
175 (Magat) ¹⁾	176 ($j - H$)	3609 (Ganesan)	—
	170 ($L - q$)	4023 (Magat)	4052 ($H - r$)
	Mittel 173		4058 ($q - R$)
700 (Magat)	698 ($B - b$)		4006 ($c - C$)
	—		4005 ($n - O$)
	—		Mittel 4030
2355 (Ganesan) ²⁾	2311 ($j - L$)	5100 (Magat)	5154 ($n - Q$)
	2317 ($l - M$)		5075 ($m - P$)
	2305 ($H - q$)		5064 ($j - O$)
	Mittel 2311		Mittel 5098
3220 (Magat)	3234 ($l - N$)	5502 (Ganesan)	—
	3213 ($h - L$)		—
	3212 ($d - C$)	5590 (Ellis) ⁴⁾	5574 ($k - P$)
	Mittel 3219		5597 ($b - D$)
3239 (Ganesan)	3234 ($l - N$)	—	—
3453 (Ganesan)	3460 ($i - M$)	—	—
	3400 ($q - P$)	—	—
	3436 ($e - D$)	—	—
	Mittel 3432	—	—

Diskussion. Wasser ist eine jener Substanzen, deren Raman-Spektren schon oft untersucht worden sind. Leider zeigen die Raman-Verschiebungen verschiedener Beobachter beträchtliche Differenzen. Das ist kürzlich auch von Rao⁵⁾ betont worden, der scheinbar erfolgreich zu zeigen versuchte, daß viele Raman-Verschiebungen, die Magat und andere Bearbeiter angeben, in Wirklichkeit schwache Linien des Quecksilberbogens waren. Obwohl diese Erklärung für einige Linien richtig sein mag, kann sie jedoch nicht auf alle die Fälle angewendet werden, die Rao zur Illustration heranzog. Wir verweisen dabei besonders auf die Linien 175, 700, 3220, 4023 und 5100, die auch in unseren Messungen auftreten und offensichtlich nicht als Quecksilberlinien gedeutet werden können, weil bei dem von uns

¹⁾ M. Magat, C. R. **196**, 1981, 1934. — ²⁾ A. S. Ganesan und S. Venkateswaran, Indian Journ. Phys. **4**, 237, 1929/30. — ³⁾ O. Specchia, Nuovo Cim. **7**, 388, 1930. — ⁴⁾ J. Ellis, Phys. Rev. **38**, 582, 1931. — ⁵⁾ I. R. Rao, Phil. Mag. **25**, 90, 1938.

Tabelle 3. Destilliertes Wasser.

Einige Kombinationsverschiebungen, aus den Raman-Verschiebungen zusammengesetzt, die von den Verfassern und anderen Autoren beobachtet wurden.

Mit KMnO_4 als optischem Katalysator		Mit $\text{Er}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$ als optischem Katalysator		Raman-Verschiebungen
Verschiebung	beob. -ber.	Verschiebung	beob. -ber.	
6315 $(a - D)$ $= 3\nu_{13} + \nu_5 + 2\nu_2 + \nu_0$	0	7091 $(i - R)$ $= 4\nu_{13} + \nu_3 + \nu_0$	+ 3	$\nu_0 = 91$ $\nu = 119$
5421 $(a - C)$ $= 3\nu_{13} + 2\nu_1 + \nu$	+ 2	6783 $(h - P)$ $= 2\nu_1 + 4\nu_{12}$	- 3	$\nu_1 = 175$ (Magat) $\nu_2 = 288$ [das Doppelte v. Seagres ¹⁾ 140]
4900 $(c - D)$ $= \nu_1 + \nu_5 + \nu_{24}$	+ 2	6433 $(i - P)$ $= 3\nu_{13} + \nu_7 + \nu_2 + \nu_1$	+ 3	$\nu_3 = 397$ $\nu_4 = 510$ (Ellis hypo- thetische Frequenz u. Magat 500)
4700 $(b - C)$ $= 2\nu_{13} + 2\nu_4 + \nu_2 + \nu_0$	+ 1	6213 $(j - Q)$ $= 3\nu_{13} + \nu_6 + \nu_2 + 2\nu_0$	0	$\nu_5 = 698$ (Magat 700) $\nu_6 = 793 = 2\nu_3$
4384 $(B - g)$ $= 2\nu_{13} + \nu_8$	0	5948 $(l - R)$ $= 3\nu_{13} + \nu_4 + \nu_3 + \nu_0$	0	$\nu_7 = 1017$ $\nu_8 = 1084$ $\nu_9 = 1115$
4106 $(d - D)$ $= \nu_{16} + 2\nu_5 + 2\nu_1$	+ 1	5574 $(k - P)$ $= 3\nu_{13} + 3\nu + \nu_1 + \nu_0$	+ 1	$\nu_{10} = 1344$ $\nu_{11} = 1385$ $\nu_{12} = 1609$
3956 $(A - f)$ $= \nu_{15} + \nu_{10} + \nu_5$	+ 3	5407 $(m - Q)$ $= \nu_{24} + \nu_{11}$	- 1	$\nu_{13} = 1650$ [Cabannes ²⁾ u. Magat 1659]
3539 $(B - f)$ $= 2\nu_{13} + 2\nu$	+ 1	4727 $(h - N)$ $= 2\nu_{13} + 3\nu_3 + 2\nu$	- 2	$\nu_{14} = 1812$ $\nu_{15} = 1911$
2859 $(B - e)$ $= \nu_{13} + \nu_5 + \nu_4$	+ 1	4512 $(p - R)$ $= 2\nu_{13} + \nu_5 + \nu_4$	+ 4	$\nu_{16} = 2355$ (Ganesan) $\nu_{17} = 3047$
2756 $(f - D)$ $= \nu_{13} + \nu_7 + \nu_0$	- 2	4258 $(m - O)$ $= 2\nu_{13} + 3\nu_2 + \nu_0$	+ 3	$\nu_{18} = 3199$ (Ganesan) $\nu_{19} = 3220$ (Magat) $\nu_{20} = 3239$ (Ganesan)
2606 $(A - d)$ $= \nu_{13} + \nu_4 + 3\nu + \nu_0$	- 2	3019 $(m - N)$ $= \nu_{14} + \nu_5 + \nu_4$	- 1	$\nu_{21} = 3453$ (Ganesan u. Cabannes 3450)
2542 $(e - C)$ $= 2\nu_7 + \nu_4$	- 2	2102 $(m - M)$ $= \nu_8 + \nu_7$	+ 1	$\nu_{22} = 3560$ (Specchea) $\nu_{23} = 3609$ (Ganesan) $\nu_{24} = 4023$ (Magat)

benutzten Verfahren ein Quecksilberbogen überhaupt nicht benutzt wurde. Die von uns für Wasser beobachteten Linien müssen daher wirkliche Raman-Verschiebungen sein. Die Übereinstimmung unserer Werte mit den Werten früherer Autoren spricht ebenfalls gegen die Ansicht von Rao. Einige kleinere Verschiebungen können allerdings, wie einige Autoren annehmen, durch die Assoziation von Wassermolekülen verursacht sein.

II. 21%ige Lösung von Salpetersäure. Tabelle 4 gibt die Wellenlängen und Wellenzahlen der erhaltenen Absorptions- und Fluoreszenzbanden

¹⁾ Seagres, Accad. Lincei. Atti. **13**, 929–931, 1931. — ²⁾ J. Cabannes und J. Riols, C. R. **198**, 30, 1934.

für Kaliumpermanganat als alleinigen optischen Katalysator. Tabelle 5 gibt unsere Raman-Verschiebungen und auch die anderer Autoren. Die mangelnde Übereinstimmung kann dadurch verursacht sein, daß einerseits Kaliumpermanganat kein wirksamer optischer Katalysator für diese Substanz ist — eine Meinung, die durch die allgemeine Betrachtung Hartleys unterstützt wird — oder dadurch, daß die Verschiebungen aus verschiedenen Gründen leichter in Kombinationen auftreten. Das zeigt schon ein flüchtiger Blick auf Tabelle 6, aus der zu ersehen ist, daß große Kombinationsverschiebungen aus der von uns und anderen Autoren gefundenen Raman-Verschiebungen mit bester Übereinstimmung aufgebaut werden können. Es ist wichtig, hier hervorzuheben, daß die Verschiebung 1048, die so oft in die Kombinationen eingeht, häufig mit ziemlich starken Raman-Linien der Salpetersäure zugleich auftritt.

Tabelle 4. 21%ige Lösung von HNO_3 .

Benutzter optischer Katalysator	Beobachtete Absorptionsbanden		Beobachtete Fluoreszenzbanden	
	λ in \AA	ν in cm^{-1}	λ in \AA	ν in cm^{-1}
K Mn O_4	4735	21 113 (a)	6040	16 552 (A)
	4880	20 486 (b)		
	5055	19 777 (c)		
	5240	19 078 (d)	6125	16 322 (B)
	5440	18 377 (e)		
	5705	17 524 (f)	6375	15 682 (C)
	6058	16 502 (g)		

Tabelle 5. HNO_3 -Lösung.

Einige Raman-Verschiebungen, berechnet aus den Beobachtungswerten der Tabelle 4.

$\delta \nu$ in cm^{-1} (andere Beobachter)	$\delta \nu$ in cm^{-1} (aus eigenen Beobachtungen)	$\delta \nu$ in cm^{-1} (andere Beobachter)	$\delta \nu$ in cm^{-1} (aus eigenen Beobachtungen)
464 (Ganesan) ¹⁾ 643 (Woodward) ²⁾ 673 688 (Ganesan) 697 (Woodward)	50 (g — A) 180 (g — B)	944 (Ganesan) 961 (Woodward)	972 (f — A)
		1048 (Woodward) 1132 (Ganesan)	
		1303 (Woodward) 1314 (Woodward)	1202 (f — B)
	820 (g — C)		

¹⁾ A. S. Ganesan und S. Venkateswaran, Indian Journ. Phys. 4, 279, 1929/30. — ²⁾ L. A. Woodward, Nature 126, 58, 1930.

Tabelle 6. 21%ige Lösung von HNO_3 .

Einige Kombinationsverschiebungen, aus den Raman-Verschiebungen zusammengesetzt, die von den Verfassern und anderen Autoren beobachtet wurden.

Benutzter optischer Katalysator KMnO_4			
Verschiebung	beob.-ber.	Raman-Verschiebung	Einige charakteristische, zusammengesetzte Raman-Verschiebungen
5431 $(a - C)$ $= \nu_{13} + 3 \nu_{14} + \nu_{18}$	+ 1	$\nu_1 = 50$ $\nu_2 = 91$ $\nu_3 = 128$ $\nu_4 = 180$	$2 \nu_2 = 182$ $2 (\nu_1 + \nu_4) = 460$ $\nu_4 + \nu_5 = 644$
4804 $(b - C)$ $= \nu_8 + \nu_{13} + 3 \nu_{14}$	0	$\nu_5 = 464$ (Ganesan) $\nu_6 = 643$ (Woodward)	$2 (\nu_2 + \nu_4) + \nu_3 = 670$ $4 \nu_1 + \nu_3 + 2 \nu_4 = 688$ $\nu_1 + \nu_4 + \nu_5 = 694$
4791 $(a - B)$ $= 2 \nu_9 + 3 \nu_{15}$	+ 1	$\nu_7 = 673$ (Woodward) $\nu_8 = 688$ (Ganesan) $\nu_9 = 697$ (Woodward)	oder $\nu_1 + \nu_6 = 693$ $2 \nu_1 + 4 \nu_4 = 820$ $\nu_2 + \nu_4 + \nu_7 = 944$ $\nu_1 + \nu_2 + \nu_4 + \nu_6 = 964$ $3 \nu_1 + \nu_{10} = 970$ $\nu_1 + \nu_4 + \nu_{10} = 1050$ $\nu_5 + \nu_7 = 1137$ $\nu_1 + 2 \nu_2 + \nu_{13} = 1204$ $2 \nu_1 + \nu_{16} = 1302$ $\nu_6 + \nu_7 = 1316$
4561 $(a - A)$ $= 4 \nu_{14} + \nu_3 + \nu_2 + 3 \nu_1$	0	$\nu_{10} = 820$ $\nu_{11} = 944$ (Ganesan) $\nu_{12} = 961$ (Woodward)	
4164 $(b - B)$ $= 3 \nu_{14} + 2 \nu_5 + \nu_2$	+ 1	$\nu_{13} = 972$ $\nu_{14} = 1048$ (Woodward) $\nu_{15} = 1132$ (Ganesan)	
3934 $(b - A)$ $= 3 \nu_{14} + \nu_9 + \nu_3$	+ 2	$\nu_{16} = 1202$ $\nu_{17} = 1303$ (Woodward)	
2526 $(d - A)$ $= 2 \nu_9 + \nu_{15}$	0	$\nu_{18} = 1314$ (Woodward)	

III. Methylalkohol. Kaliumpermanganat ist in dieser Flüssigkeit vollständig löslich; die Lösung entfärbt sich jedoch ziemlich schnell. Bei Erbiumnitrat als optischem Katalysator wurde zuerst eine konzentrierte Lösung in destilliertem Wasser hergestellt und dann wenige Tropfen dieser Lösung zu dem Alkohol hinzugegeben, was eine klare Lösung ergab.

Tabelle 7. Methylalkohol.

Benutzter optischer Katalysator	Beobachtete Absorptionsbanden		Beobachtete Fluoreszenzbanden		Nummern der Raman-Linien, die mit den Fluoreszenzbanden übereinstimmen
	λ in Å	ν in cm^{-1}	λ in Å	ν in cm^{-1}	
KMnO_4	4575	21 852 (a)	6092	16 410 (A)	3
	4725	21 158 (b)			
	4903	20 390 (c)			
	5091	19 637 (d)	6397	15 628 (B)	
	5288	18 905 (e)			
	5480	18 243 (f)			
	5718	17 484 (g)			
$\text{Er}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$	4487	22 280 (h)	4735	21 113 (C)	2
	4847,8	20 621 (i)	5155	19 393 (D)	2
	5224	19 137 (j)	5625	17 773 (E)	2
	5762	17 350 (k)	5922	16 881 (F)	
			6242	16 016 (G)	

Tabelle 7 enthält die Wellenlängen und Wellenzahlen für diese beiden optischen Katalysatoren, während in Tabelle 8 die Raman-Verschiebungen früherer Verfasser unseren Werten gegenübergestellt sind. Die Werte 288, 1228 und 1364 stimmen gut mit den von anderen angegebenen Werten 286, 1225 und 1360 überein. Ein wesentliches Merkmal unserer Ergebnisse ist die Entdeckung einer Reihe von kleinen Verschiebungen, die früheren Beobachtern entgangen sind. Diese sind wohl kaum den Molekülen des Alkohols selbst zuzuschreiben, sondern eher ihrer Assoziation untereinander oder mit den vorhandenen Wassermolekülen. Tabelle 9 enthält unsere Kombinationsverschiebungen und zeigt, wie diese in einfacher Weise aus den Werten der Raman-Verschiebungen aufgebaut werden können. Die Übereinstimmung zwischen den beobachteten und berechneten Werten ist befriedigend.

Tabelle 8. Methylalkohol.

Einige Raman-Verschiebungen, berechnet aus den Beobachtungswerten der Tabelle 1.

δ , in cm^{-1} (andere Beobachter)	δ , in cm^{-1} (aus eigenen Beobachtungen)	δ , in cm^{-1} (andere Beobachter)	δ , in cm^{-1} (aus eigenen Beobachtungen)
286 (S. V. u. S. B.) ¹⁾	256 ($D - j$)	1257 (Ganesan)	
	288	1365 (S. V. u. S. B.)	1334 ($k - G$)
	423 ($E - k$)	1360 (Ganesan)	1364 ($j - E$)
	469 ($k - F$)	1465 (Ganesan)	
	492 ($C - i$)		1833 ($f - A$)
1031 (Ganesan) ²⁾			1856 ($g - B$)
	1074 ($g - A$)	2834 (Ganesan)	
	1167 ($h - C$)	2939 (Ganesan)	
1225 (S. V. u. S. B.)	1228 ($i - D$)		3227 ($d - A$)

IV. Äthylalkohol. Kaliumpermanganat war hierin nur wenig löslich und gab der Lösung daher nur eine sehr schwache Färbung. Die Absorptionsbanden waren also schwach, aber trotzdem sichtbar. Tabelle 10 gibt die Wellenlängen und Wellenzahlen der Absorptions- und Fluoreszenzbanden bei Benutzung der beiden optischen Katalysatoren. Tabelle 11 vergleicht die Raman-Verschiebungen anderer Autoren mit den unseren. Es zeigt sich, daß die Verschiebungen 426, 850, 1044, 1238, 1248, 1449 und 2849 ziemlich gut mit den Werten von Ganesan übereinstimmen. Die Lage der Absorptionsbanden war wegen ihrer geringen Intensität nur schwer zu bestimmen, wie aus der Photometerkurve in Fig. 3 hervorgeht. Auch

¹⁾ S. Venkateswaran und S. Bhagavantam, Indian Journ. Phys. **5**, 134, 1930. — ²⁾ A. S. Ganesan und S. Venkateswaran, ebenda **4**, 211, 1929/30.

Tabelle 9. Methylalkohol.

Einige Kombinationsverschiebungen, aus Raman-Verschiebungen zusammengesetzt, die von den Verfassern und anderen Autoren beobachtet wurden.

Benutzter optischer Katalysator				Raman- Verschiebung	Einige charakteristische Raman-Verschiebungen, zusammengesetzt aus Beobachtungen der Verfasser	
Er (NO ₃) ₃ · 5 H ₂ O		K Mn O ₄				
Verschiebung	beob. -ber.	Verschiebung	beob. -ber.			
5399 (<i>h</i> - <i>F</i>) = 2 <i>v</i> ₉ + <i>v</i> ₁₇	+ 4	5530 (<i>b</i> - <i>B</i>) = 3 <i>v</i> ₃ + <i>v</i> ₆ + <i>v</i> ₁₈	+ 3	<i>v</i> ₁ = 256*) <i>v</i> ₂ = 288 <i>v</i> ₃ = 423*) <i>v</i> ₄ = 469*) <i>v</i> ₅ = 492*) <i>v</i> ₆ = 1031 <i>v</i> ₇ = 1074*) <i>v</i> ₈ = 1167*) <i>v</i> ₉ = 1228*) <i>v</i> ₁₀ = 1257 <i>v</i> ₁₁ = 1334*) <i>v</i> ₁₂ = 1360 <i>v</i> ₁₃ = 1465 <i>v</i> ₁₄ = 1833*) <i>v</i> ₁₅ = 1856*) <i>v</i> ₁₆ = 2834 <i>v</i> ₁₇ = 2939 <i>v</i> ₁₈ = 3227*)	4 <i>v</i> ₁ = 1024 2 (<i>v</i> ₁ + <i>v</i> ₂) = 1088 <i>v</i> ₁ + <i>v</i> ₃ + <i>v</i> ₄ = 1171 <i>v</i> ₂ + 2 <i>v</i> ₄ = 1226 3 <i>v</i> ₁ + <i>v</i> ₅ = 1260 <i>v</i> ₁ + <i>v</i> ₇ = 1330 2 (<i>v</i> ₁ + <i>v</i> ₃) = 1358 2 <i>v</i> ₂ + <i>v</i> ₃ + <i>v</i> ₄ = 1468 <i>v</i> ₄ + <i>v</i> ₁₂ = 1829 <i>v</i> ₅ + <i>v</i> ₁₂ = 1852 4 <i>v</i> ₁ + <i>v</i> ₄ + <i>v</i> ₁₁ = 2827 4 <i>v</i> ₂ + <i>v</i> ₃ + <i>v</i> ₁₂ = 2935 <i>v</i> ₂ + <i>v</i> ₁₇ = 3227	
4605 (<i>i</i> - <i>G</i>) = 2 (<i>v</i> ₄ + <i>v</i> ₁₄)	+ 1	5442 (<i>a</i> - <i>A</i>) = 2 (<i>v</i> ₁₀ + <i>v</i> ₁₃)	- 2			
3763 (<i>C</i> - <i>k</i>) = <i>v</i> ₂ + <i>v</i> ₄ + <i>v</i> ₅ + 2 <i>v</i> ₁₀	0	4748 (<i>b</i> - <i>A</i>) = <i>v</i> ₂ + <i>v</i> ₉ + <i>v</i> ₁₈	+ 5			
3740 (<i>i</i> - <i>F</i>) = <i>v</i> ₇ + 2 <i>v</i> ₁₁	- 2	3277 (<i>e</i> - <i>B</i>) = 5 <i>v</i> ₃ + <i>v</i> ₈	- 5			
3121 (<i>j</i> - <i>G</i>) = <i>v</i> ₃ + <i>v</i> ₁₁ + <i>v</i> ₁₂	+ 4	2615 (<i>f</i> - <i>B</i>) = <i>v</i> ₂ + <i>v</i> ₄ + <i>v</i> ₁₅	+ 2			
2887 (<i>h</i> - <i>D</i>) = 3 (<i>v</i> ₄ + <i>v</i> ₅)	+ 4	2495 (<i>e</i> - <i>A</i>) = <i>v</i> ₆ + <i>v</i> ₁₃	- 1			

*) Von den Verfassern bestimmt.

Tabelle 10. Äthylalkohol.

Benutzter optischer Katalysator	Beobachtete Absorptionsbanden		Beobachtete Fluoreszenzbanden		Nummern der Raman-Linien, die mit den Fluoreszenzbanden übereinstimmen
	λ in Å	ν in cm ⁻¹	λ in Å	ν in cm ⁻¹	
K Mn O ₄	4290	23 303 (<i>a</i>)	4725	21 159 (<i>A</i>)	
	4970	20 115 (<i>b</i>)	5885	16 987 (<i>B</i>)	
	6195	16 137 (<i>c</i>)			
Er (NO ₃) ₃ · 5 H ₂ O	4859	20 574 (<i>d</i>)	4714	21 207 (<i>C</i>)	
	5038	19 843 (<i>e</i>)	4792	20 862 (<i>D</i>)	2
	5214	19 174 (<i>f</i>)	5038	19 843 (<i>E</i>)	
	5779	17 299 (<i>g</i>)	5173	19 326 (<i>F</i>)	2
	6219	16 075 (<i>h</i>)	5393	18 537 (<i>G</i>)	2
			5640	17 725 (<i>H</i>)	3
			5994	16 679 (<i>I</i>)	2
			6350	15 743 (<i>J</i>)	
			6455	15 487 (<i>K</i>)	

bei dieser Flüssigkeit fanden wir eine Reihe von kleinen Verschiebungen, die bisher von niemandem angegeben worden sind. Tabelle 12 enthält unsere Kombinationsverschiebungen, die aus den von uns und anderen Autoren gefundenen Raman-Verschiebungen zusammengesetzt werden können. Im allgemeinen ist die Übereinstimmung ziemlich gut.

Tabelle 11. Äthylalkohol.

Einige Raman-Verschiebungen, berechnet aus den Beobachtungswerten der Tabelle 10.

$\delta \nu$ in cm^{-1} (andere Beobachter)	$\delta \nu$ in cm^{-1} (aus eigenen Beobachtungen)	$\delta \nu$ in cm^{-1} (andere Beobachter)	$\delta \nu$ in cm^{-1} (aus eigenen Beobachtungen)
	152 ($F - f$)	886 (Ganesan)	
	288 ($D - d$)		1019 ($D - e$)
	332 ($h - J$)	1047 (Ganesan)	1044 ($A - b$)
450 (Ganesan) ¹⁾	426 ($H - g$)	1165 (Ganesan)	
	588 ($h - K$)	1272 (Ganesan)	1238 ($G - g$)
	604 ($I - h$)	1275 (Ganesan)	1248 ($d - F$)
	620 ($g - I$)	1461 (Ganesan)	1449 ($f - H$)
	633 ($C - d$)	1470 (Ganesan)	
	637 ($f - G$)	2872 (Ganesan)	2849 ($d - H$)
	669 ($E - f$)	2930 (Ganesan)	
882 (Ganesan)	850 ($B - c$)	2970 (Ganesan)	
884 (Ganesan)		2973 (Ganesan)	

Tabelle 12. Äthylalkohol.

Einige Kombinationsverschiebungen, aus Raman-Verschiebungen zusammengesetzt, die von den vorliegenden und anderen Autoren beobachtet wurden.

Benutzter optischer Katalysator				Raman- Verschiebung	Einige charakteristische Raman-Verschiebungen, zusammengesetzt aus Beobachtungen der Verfasser	
Er(N O ₃) ₃ · 5 H ₂ O		K Mn O ₄				
Verschiebung	beob. -ber.	Verschiebung	beob. -ber.			
5087 (<i>d</i> - <i>K</i>) = <i>v</i> ₃ + <i>v</i> ₇ + <i>v</i> ₁₁ + <i>v</i> ₁₇	- 3	6316 (<i>a</i> - <i>B</i>) = <i>v</i> ₃ + <i>v</i> ₉ + 4 <i>v</i> ₁₂	0	<i>v</i> ₁ = 152 <i>v</i> ₂ = 288 <i>v</i> ₃ = 332		
4831 (<i>d</i> - <i>J</i>) = <i>v</i> ₄ + <i>v</i> ₁₃ + 2 <i>v</i> ₁₄	+ 4	5022 (<i>A</i> - <i>c</i>) = <i>v</i> ₁ + <i>v</i> ₃ + <i>v</i> ₁₀ + 3 <i>v</i> ₁₁	- 4	<i>v</i> ₄ = 426 <i>v</i> ₅ = 450 <i>v</i> ₆ = 588	3 <i>v</i> ₁ = 456 <i>v</i> ₁ + <i>v</i> ₄ = 578	
4356 (<i>e</i> - <i>K</i>) = <i>v</i> ₆ + <i>v</i> ₇ + 3 <i>v</i> ₁₀	+ 7	3128 (<i>b</i> - <i>B</i>) = <i>v</i> ₁ + <i>v</i> ₁₇	+ 1	<i>v</i> ₇ = 620 <i>v</i> ₈ = 850 <i>v</i> ₉ = 884	<i>v</i> ₂ + <i>v</i> ₃ = 620	
3908 (<i>C</i> - <i>g</i>) = <i>v</i> ₁ + <i>v</i> ₉ + <i>v</i> ₁₅	0	2144 (<i>a</i> - <i>A</i>) = <i>v</i> ₂ + 3 <i>v</i> ₇	- 4	<i>v</i> ₁₀ = 1047 <i>v</i> ₁₁ = 1165 <i>v</i> ₁₂ = { 1272 1275	2 (<i>v</i> ₁ + <i>v</i> ₂) = 880 <i>v</i> ₄ + <i>v</i> ₇ = 1046 2 (<i>v</i> ₄ + <i>v</i> ₆) + <i>v</i> ₁ = 1166 3 <i>v</i> ₄ = 1278	
3768 (<i>E</i> - <i>h</i>) = <i>v</i> ₇ + 3 <i>v</i> ₁₀	+ 7			<i>v</i> ₁₃ = 1461 <i>v</i> ₁₄ = 1470 <i>v</i> ₁₅ = 2872 <i>v</i> ₁₆ = 2930	4 <i>v</i> ₁ + 2 <i>v</i> ₄ = 1460 <i>v</i> ₁ + <i>v</i> ₇ + 2 <i>v</i> ₁₀ = 2866 2 (<i>v</i> ₄ + <i>v</i> ₆) + 3 <i>v</i> ₂ + <i>v</i> ₁₀ = 2925	
3687 (<i>f</i> - <i>K</i>) = <i>v</i> ₂ + <i>v</i> ₄ + <i>v</i> ₁₇	+ 3			<i>v</i> ₁₇ = { 2970 2973	<i>v</i> ₂ + <i>v</i> ₇ + <i>v</i> ₁₀ + 2 (<i>v</i> ₄ + <i>v</i> ₆) = 2969	

¹⁾ A. S. Ganesan und S. Venkateswaran, Indian Journ. Phys. 4, 211, 254, 1929/30.

V. *Propylalkohol*. Da Kaliumpermanganat hierin nicht löslich ist, wurde Erbiumnitrat als einziger optischer Katalysator benutzt. Die Tabellen 13 und 14 enthalten nähere Angaben. Unsere Werte 135, 863, 860, 1066, 1287, 1365, 2905, 2921, 2974, 2975 sind in ausgezeichneter Übereinstimmung mit denen von Ganesan.

Tabelle 13. Propylalkohol.

Benutzter optischer Katalysator	Beobachtete Absorptionsbanden		Beobachtete Fluoreszenzbanden		Nummern der Raman-Linien, die mit den Fluoreszenzbanden übereinstimmen
	λ in Å	ν in cm^{-1}	λ in Å	ν in cm^{-1}	
$\text{Er}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	4635	21 569 (a)	4682	21 352 (A)	4
	4690	21 316 (b)	4783	20 901 (B)	4
	4741	21 086 (c)	4948	20 204 (C)	2
	4850	20 613 (d)	5030	19 875 (D)	
	5097	19 614 (e)	5149	19 416 (E)	
	5218	19 159 (f)	5317	18 802 (F)	
	5370	18 617 (g)	5464	18 296 (G)	4
	5424	18 431 (h)	5630	17 757 (H)	
	5802	17 230 (i)	5983	16 709 (I)	
	6178	16 182 (j)	6320	15 818 (J)	
	6525	15 321 (k)	6480	15 428 (K)	
			6604	15 138 (L)	

Tabelle 14. Propylalkohol.

Einige Raman-Verschiebungen, berechnet aus den Beobachtungswerten der Tabelle 13.

$\delta \nu$ in cm^{-1} (andere Beobachter)	$\delta \nu$ in cm (aus eigenen Beobachtungen)	$\delta \nu$ in cm^{-1} (andere Beobachter)	$\delta \nu$ in cm^{-1} (aus eigenen Beobachtungen)
136 (Ganesan) ¹⁾	36 (A - b)	870	
	107 (K - k)	858	
	135 (h - G)	1063	1066 (G - i)
	185 (c - B)	1288	1287 (B - e)
	185 } Mittel (F - g)	1294	
	183 } 184 (k - L)	1281	
	217 (a - A)	1364	1365 (a - C)
	266 (A - c)	1464	
	288 (B - d)	2873	
	364 (j - J)	2913	
454 (Ganesan)	668 (a - B)	2970	2905 } Mittel (e - I)
864 (Ganesan)	863 } Mittel (f - G)	2972	2921 } 2913 (A - h)
	860 } 861 (g - H)	2973	2974 (C - i)
			2975 (G - k)

¹⁾ A. S. Ganesan und S. Venkateswaran, Indian Journ. Phys. 4, 211, 255, 1929/30.

Es scheint in diesem Zusammenhang von Interesse, daß dieser Alkohol der erste der normalen Reihe ist, bei dem Ganesan eine kleine Raman-Verschiebung von 136 cm^{-1} fand, die fast identisch ist mit unserem Wert 135. Diese Übereinstimmung stützt unsere Annahme, daß ähnlich kleine Raman-Verschiebungen, die wir in anderen Flüssigkeiten fanden, die aber früheren Beobachtern entgangen waren, in der Tat Raman-Verschiebungen sind, die von Polymerisation oder Assoziation herrühren. Tabelle 15 enthält die Kombinationsverschiebungen, die sowohl aus unseren, wie aus den Verschiebungen anderer Autoren zusammengesetzt werden können. Auf die Rolle, die jene kleinen Verschiebungen dabei spielen, sei hingewiesen.

Tabelle 15. Propylalkohol.

Einige Kombinationsverschiebungen, aus Raman-Verschiebungen zusammengesetzt, die von den Verfassern und anderen Autoren beobachtet wurden.

Benutzter optischer Katalysator Er $(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$		Raman- Verschiebungen	Einige charakteristische Raman-Verschiebungen, zusammengesetzt aus Beobachtungen der Verfasser
Verschiebungen	beob. — ber.		
6431 $(a - L)$ $= 4\,v_3 + 2\,v_{20}$	— 3	$v_1 = 36$ $v_2 = 107$	
6178 $(b - L)$ $= v_{11} + 5\,v_{13}$	— 1	$v_3 = 136$ $v_4 = 184$	
5658 $(c - K)$ $= v_3 + 2\,v_{14} + v_{20}$	+ 1	$v_5 = 217$ $v_6 = 266$	
4795 $(d - J)$ $= v_8 + v_{16} + v_{21}$	— 3	$v_7 = 288$ $v_8 = 364$	
4186 $(e - K)$ $= 3\,v_3 + v_{11} + v_{18}$	+ 1	$v_9 = 454$ $v_{10} = 668$	$v_4 + v_6 = 450$ $v_4 + v_5 + v_6 = 667$
3796 $(e - J)$ $= v_5 + v_{10} + v_{18}$	— 2	$v_{11} = 864$ $v_{12} = 970$	$3\,v_7 = 864$ $v_2 + 3\,v_7 = 971$
3693 $(D - j)$ $= v_3 + v_8 + 3\,v_{13}$	+ 5	$v_{13} = 1063$ $v_{14} = 1288$	$v_2 + v_7 + v_{10} = 1063$ $v_3 + v_5 + v_6 + v_{10} = 1287$
3481 $(F - k)$ $= 2\,v_7 + v_{18}$	— 8	$v_{15} = 1364$ $v_{16} = 1464$	$2\,v_1 + v_{14} = 1360$ $3\,v_3 + v_{13} = 1471$
3293 $(h - L)$ $= v_8 + 2\,v_{16}$	+ 1	$v_{17} = 2873$ $v_{18} = 2913$	$3\,(v_7 + v_{10}) = 2868$ $2\,v_1 + v_6 + 2\,v_{14} = 2914$
3189 $(g - K)$ $= v_5 + v_{21}$	+ 2	$v_{19} = 2939$ $v_{20} = 2945$	$3\,(v_7 + v_{10}) + 2\,v_1 = 2940$ $3\,v_1 + v_6 + 2\,v_{14} = 2950$
2790 $(c - G)$ $= v_6 + v_{13} + v_{16}$	— 3	$v_{21} = 2970$	$3\,(v_7 + v_{10}) + v_2 = 2975$
2436 $(H - k)$ $= v_2 + v_{11} + v_{16}$	+ 1		

VI. Butylalkohol. Auch hier wurde nur Erbiumnitrat als optischer Katalysator benutzt. Die Tabellen 16 und 17 enthalten nähere Angaben. Es ist zu ersehen, daß die Werte unserer Verschiebungen 386, 950, 959, 1447 und 2934 in ausgezeichneter Übereinstimmung mit denen von Venkateswaran und Bhagwantam sind. Wie bei den anderen Alkoholen, so wurden auch hier einige von anderen Autoren nicht beobachtete kleine Verschiebungen gefunden. Tabelle 18 enthält Kombinationsverschiebungen, die aus unseren und den von anderen beobachteten Raman-Verschiebungen zusammengesetzt werden können.

Tabelle 16. Butylalkohol.

Benutzter optischer Katalysator	Beobachtete Absorptionsbanden		Beobachtete Fluoreszenzbanden		Nummer der Raman-Linien, die mit den Fluoreszenzbanden übereinstimmen
	λ in Å	ν in cm^{-1}	λ in Å	ν in cm^{-1}	
$\text{Er}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	4736	21 109 (a)	4651	21 495 (A)	3
	4855	20 591 (b)	4804	20 810 (B)	
	5098	19 610 (c)	5152	19 404 (C)	
	5163	19 363 (d)	5336	18 735 (D)	4
	5217	19 163 (e)	5627	17 766 (E)	5
	5288	18 905 (f)	5995	16 676 (F)	
	5420	18 445 (g)	6310	15 843 (G)	
	5533	18 068 (h)			
	5682	17 594 (i)			
	5793	17 257 (j)			
	5945	16 816 (k)			
	6210	16 098 (l)			
	6530	15 309 (m)			

Tabelle 17. Butylalkohol.

Einige Raman-Verschiebungen, berechnet aus den Beobachtungswerten der Tabelle 16.

$\delta\nu$ in cm^{-1} (andere Autoren)	$\delta\nu$ in cm^{-1} (aus eigenen Beobachtungen)	$\delta\nu$ in cm^{-1} (andere Autoren)	$\delta\nu$ in cm^{-1} (aus eigenen Beobachtungen)
	41 (C - d)	381 (S. V. u. S. B.) ¹⁾	386 (A - a)
	140 (k - F)		428 (e - D)
	172 (E - i)		628 (d - D)
	170 } 171 (f - D)		679 (g - E)
	206 (c - C)	950 (S. V. u. S. B.)	950 } 954 (E - k)
	219 (B - b)		959 (C - g)
	241 (C - e)	1442 (S. V. u. S. B.)	1447 (B - d)
	255 (l - G)	2922 (S. V. u. S. B.)	2934 (c - F)
	290 (D - g)		
	299 } 300 (a - B)		
	302 (h - E)		

¹⁾ S. Venkateswaran und S. Bhagavantam, Indian Journ. Phys. 5, 136, 1930.

Tabelle 18. Butylalkohol.

Kombinationsverschiebungen, aus Raman-Verschiebungen zusammengesetzt, die von den Verfassern und anderen Autoren beobachtet wurden.

Benutzter optischer Katalysator Er(NO ₃) ₃ · 5 H ₂ O		Raman- Verschiebungen	Einige charakteristische Raman-Verschiebungen, zusammengesetzt aus Beobachtungen der Verfasser	
Verschiebung	beob. - ber.			
5397 (A - l) = $\nu_6 + 2 \nu_{18} + \nu_{23}$	+ 4	$\nu_1 = 41$ $\nu_2 = 140$		
5266 (a - G) = $\nu_{17} + \nu_{19} + \nu_{23}$	+ 8	$\nu_3 = 171$ $\nu_4 = 206$		
4748 (b - G) = $2 \nu_1 + \nu_9 + \nu_{20} + \nu_{23}$	+ 2	$\nu_5 = 219$ $\nu_6 = 241$		
4712 (B - l) = $\nu_3 + \nu_5 + 3 \nu_{20}$	- 4	$\nu_7 = 255$ $\nu_8 = 290$		
4679 (A - k) = $\nu_{14} + \nu_{18} + 2 \nu_{20}$	+ 1	$\nu_9 = 300$ $\nu_{10} = 381$		
4433 (a - F) = $\nu_5 + \nu_{19} + \nu_{23}$	+ 6	$\nu_{11} = 428$ $\nu_{12} = 628$	$\nu_2 + \nu_8 =$	430
3915 (b - F) = $\nu_1 + \nu_{16} + \nu_{23}$	+ 2	$\nu_{13} = 667$ $\nu_{14} = 679$	$\nu_8 + \nu_{10} =$	671
3767 (c - G) = $2 \nu_4 + \nu_{11} + \nu_{23}$	+ 5	$\nu_{15} = 813$ $\nu_{16} = 950$	$\nu_{10} + \nu_{11} =$ $\nu_2 + \nu_{15} =$	809 953
3520 (d - G) = $\nu_1 + 2 \nu_9 + 2 \nu_{20}$	- 5	$\nu_{17} = 1050$ $\nu_{18} = 1115$	$\nu_4 + \nu_6 + 2 \nu_9 =$	1047
3427 (A - h) = $\nu_4 + \nu_{23}$	- 1	$\nu_{19} = 1286$ $\nu_{20} = 1442$	$\nu_1 + \nu_8 + \nu_{16} =$ $\nu_{12} + \nu_{15} =$	1281 1441
3050 (A - g) = $\nu_3 + 2 \nu_{20}$	- 5	$\nu_{21} = 2858$ $\nu_{22} = 2892$	$3 \nu_{16} =$ $3 \nu_{16} + \nu_1 =$	2850 2891
2687 (d - F) = $\nu_8 + \nu_{18} + \nu_{19}$	- 4	$\nu_{23} = 2922$ $\nu_{24} = 2951$	$\nu_1 + \nu_2 + \nu_3 + \nu_{13} + 2 \nu_{16} =$ $2 \nu_{16} + \nu_{17} =$	2919 2950

VII. Aceton. In diesem Falle wurde als einziger optischer Katalysator Kaliumpermanganat benutzt, da diese Substanz nur in dieser Flüssigkeit leicht löslich ist. Tabelle 19 gibt die Wellenlängen und Wellenzahlen der Absorptions- und Fluoreszenzbanden. Die mittlere Differenz der Wellenzahlen aufeinanderfolgender Absorptionsbanden beträgt 744 cm^{-1} , was $13,4 \mu$ entspricht und mit einer infraroten, von Coblentz beobachteten Absorptionsbande bei $13,2 \mu$ übereinstimmt.

Hier zeigt sich, daß die berechneten Raman-Verschiebungen in keinem einzigen Falle mit den uns bekannten Werten anderer Autoren zusammenfallen. Dies Verhalten mag, wie schon früher ausgeführt wurde, dadurch verursacht sein, daß entweder das verwendete Salz keinen wirksamen optischen Katalysator darstellt oder dadurch, daß die Bedingungen nur

Tabelle 19. Aceton.

Benutzter optischer Katalysator	Beobachtete Absorptionsbanden		Beobachtete Fluoreszenzbanden	
	λ in Å	ν in cm^{-1}	λ in Å	ν in cm^{-1}
KMnO ₄	4550	21 972 (a)		
	4730	21 136 (b)		
	4904	20 386 (c)	6046	16 535 (A)
	5077	19 691 (d)		
	5278	18 941 (e)	6374	15 684 (B)
	5486	18 223 (f)		
	5710	17 508 (g)		

zur Erzeugung großer Kombinationsverschiebungen geeignet sind. Die Übereinstimmung zwischen den berechneten Werten und den aus Raman-Verschiebungen anderer Autoren zusammengesetzten Werten ist nach Tabelle 20 jedoch befriedigend.

Tabelle 20. Aceton.

Kombinationsverschiebungen, aus Raman-Verschiebungen zusammengesetzt, die von den Verfassern und anderen Autoren¹⁾ beobachtet wurden.

Verschiebung	beob. -ber.	Verschiebung	beob. -ber.	Raman- Verschiebungen ¹⁾
6288 (a - B) = 2 ν_3 + ν_5 + ν_{15}	+ 2	5437 (a - A) = ν_{10} + ν_{15}	- 4	ν_1 = 360 ν_2 = 544
5452 (b - B) = ν_1 + ν_3 + ν_9 + ν_{12}	- 4	4601 (b - A) = ν_4 + ν_{14}	+ 5	ν_3 = 795 { 792 798
4702 (c - B) = 2 ν_9 + ν_{11}	+ 4	3851 (c - A) = 2 ν_9 + ν_5	+ 4	ν_4 = 940 ν_5 = 973 *)
4007 (d - B) = ν_1 + 2 ν_{11}	- 1	3156 (d - A) = ν_9 + ν_{10}	+ 1	ν_6 = 1080 ν_7 = 1231 ν_8 = 1266
3257 (e - B) = ν_3 + 2 ν_7	0	2406 (e - A) = ν_5 + ν_9	- 4	ν_9 = 1437 { 1440 1434
2539 (f - B) = 2 ν_1 + ν_{11}	+ 5	1688 (f - A) = 2 ν_1 + ν_5	- 5	ν_{10} = 1718 ν_{11} = 1824 *)
1824 (g - B) = ν_{11}		973 (g - A) = ν_5		ν_{12} = 2864 ν_{13} = 3042 ν_{14} = 3656 ν_{15} = 3723

*) Von den Verfassern bestimmt.

VIII. *Pyridin*. Auch in diesem Falle wurde nur Kaliumpermanganat als optischer Katalysator benutzt. Tabelle 21 gibt die Wellenlängen und Wellenzahlen der Absorptions- und Fluoreszenzbanden. Die mittlere Differenz der Wellenzahlen aufeinanderfolgender Absorptionsbanden beträgt

¹⁾ A. S. Ganesan und S. Venkateswaran, Indian Journ. Phys. 4, 265, 1929/30.

Tabelle 21. Pyridin.

Benutzter optischer Katalysator	Beobachtete Absorptionsbanden		Beobachtete Fluoreszenzbanden	
	λ in Å	ν in cm^{-1}	λ in Å	ν in cm^{-1}
KMnO ₄	4725	21 158 (a)	6611	15 122 (A)
	4890	20 444 (b)		
	5080	19 679 (c)		
	5270	18 970 (d)		
	5482	18 236 (e)		
	5755	17 371 (f)		

757 cm^{-1} , was 13,2 μ entspricht und mit der von Coblentz mitgeteilten infraroten Absorptionsbande so gut übereinstimmt, wie es nur erwartet werden kann. Auch hier sind die berechneten Verschiebungen groß und stimmen in keinem einzigen Falle mit einem der Werte anderer Autoren überein. Hier sind wahrscheinlich dieselben Gründe maßgebend wie im Falle des Acetons. Obwohl aber die großen von uns erhaltenen Verschiebungen nicht mit älteren Angaben übereinstimmen, können sie doch aus den von anderen Autoren für Pyridin angegebenen Raman-Verschiebungen zusammengesetzt werden. Die Übereinstimmung ist, wie Tabelle 22 zeigt, außerordentlich gut.

Tabelle 22. Pyridin.

Kombinationsverschiebungen, aus Raman-Verschiebungen zusammengesetzt, die von anderen Autoren¹⁾ beobachtet wurden.

Beobachtete Verschiebung	beob. - ber.	Raman-Ver- schiebungen ¹⁾	Beobachtete Verschiebung	beob. - ber.	Raman-Ver- schiebungen ¹⁾
6036 (a - A) = 3 ν_{11} + ν_{12}	+ 2	$\nu_1 = 405$ $\nu_2 = 603$ $\nu_3 = 651$	3848 (d - A) = 3 ν_6 + ν_4	- 1	$\nu_{10} = 1376$ $\nu_{11} = 1486$ $\nu_{12} = 1576$ $\nu_{13} = 3059$
5322 (b - A) = ν_{13} + ν_{10} + ν_4	+ 2	$\nu_4 = 885$ $\nu_5 = 935$ $\nu_6 = 988$	3114 (e - A) = ν_{12} + ν_5 + ν_2	0	
4557 (c - A) = 2 ν_{10} + ν_2 + ν_3	- 3	$\nu_7 = 1028$ $\nu_8 = 1157$ $\nu_9 = 1220$	2249 (f - A) = ν_7 + ν_9	+ 1	

IX. *Festes Kaliumpermanganat.* Zuletzt haben wir Kaliumpermanganat untersucht. Um die Absorptionsbanden des festen Salzes zu photographieren, wurden nach Taylor ein paar Kristalle zwischen zwei angerauhten Glas-scheiben zerrieben, die sich dadurch mit einer dünnen Pulverschicht über-

¹⁾ A. S. Ganesan und S. Venkateswaran, Indian Journ. Phys. 4, 231, 278, 1929/30.

zogen. Diese Schicht ließ genügend Licht hindurch, so daß die Absorptionsbanden photographiert werden konnten. Die Fluoreszenzbanden des festen Salzes wurden erhalten, indem ein rechtwinkliges, klar durchsichtiges Glasgefäß mit dem gepulverten Salz gefüllt und das Sonnenlicht darauf konzentriert wurde. Tabelle 23 gibt die Wellenlängen und Wellenzahlen der Absorptions- und Fluoreszenzbanden. Die mittlere Differenz der aufeinanderfolgenden Wellenzahlen beträgt 786 cm^{-1} , was $12,7\text{ }\mu$ entspricht und in voller Übereinstimmung mit einer von Taylor¹⁾ angegebenen infraroten Absorptionsbande ist.

Tabelle 23. Festes KMnO_4 .

Beobachtete Absorptionsbanden		$\delta \nu$ der Absorptionsbanden in cm^{-1}	Beobachtete Fluoreszenzbanden	
λ in \AA	ν in cm^{-1}		λ in \AA	ν in cm^{-1}
4492	22 255 (a)	802 (a - b)	5976	16 729 (A)
4660	21 453 (b)	755 (b - c)		
4830	20 698 (c)	763 (c - d)		
5015	19 935 (d)	783 (d - e)		
5220	19 152 (e)	842 (e - f)	6344	15 758 (B)
5460	18 310 (f)	771 (f - g)		
5700	17 539 (g)			

Die in diesem Falle erhaltenen Verschiebungen sind groß. Da die entsprechenden Daten anderer Beobachter fehlen, wurde nicht versucht, sie als Kombinationsverschiebungen zu deuten. Es sei noch bemerkt, daß diese Resultate mit dem Thema der vorliegenden Arbeit insofern nur lose zusammenhängen, als sie den optischen Katalysator selbst betreffen und nicht seine Wirkung auf irgendein anderes Medium.

4. Allgemeine Diskussion.

Die Beobachtungen zeigen deutlich, daß die Lage der Absorptions- und Fluoreszenzbanden von Kaliumpermanganat und Erbiumnitrat, das in verschiedenen organischen und anorganischen reinen Flüssigkeiten gelöst ist, in kennzeichnender Weise von Flüssigkeit zu Flüssigkeit wechselt. In Fig. 4 sind für die beiden optischen Katalysatoren und für alle benutzten Flüssigkeiten die gemessenen Absorptions- und Fluoreszenzbanden eingetragen, so daß man einen Überblick über die Verschiebungen erhält. Die langen Linien stellen die Lagen der Fluoreszenzbanden dar, während die kurzen die Absorptionsbanden kennzeichnen. Man sieht, daß die Ab-

¹⁾ A. M. Taylor, General Discussion-Molecular Spectra & Molecular Structure, Faraday Soc. **790**, 862, 1929.

sorptions- und Fluoreszenzbanden sich von Flüssigkeit zu Flüssigkeit in einer Weise verschieben, daß die oben als gültig erkannte Beziehung sich von selbst erfüllt. Dies gibt auch die Erklärung für eine Beobachtung von Merton ¹⁾, die sich auf Kaliumpermanganat bezog und lange rätselhaft blieb; er schrieb: „No explanation can be offered of the change of positions of the bands in different solvents.“ In gleicher Weise glauben wir auch der unberechtigten Kritik Deutschbeins ²⁾ an unserer oben erwähnten Arbeit begegnen zu können.

Es scheint also von vornherein klar, daß die beobachteten Lageänderungen der Banden mit den optischen Eigenschaften der lösenden Medien in Verbindung gebracht werden müssen. Nun ist die Anregung der Raman-Spektren einer der wichtigsten Wege zum optischen Studium dieser Stoffe. Die Anregung kann in der üblichen Weise erfolgen, indem die Substanz mit einer einzigen oder, falls dies nicht möglich ist, mit einigen geeigneten Wellenlängen durchstrahlt wird. Die hier mitgeteilten Ergebnisse wurden erhalten durch die gleichzeitige Bestrahlung der Substanzen mit denjenigen Wellenlängen, die in erster Linie den Absorptionsbanden der darin gelösten optischen Katalysatoren entsprechen, die aber je nach der Flüssigkeit verschieden modifiziert sind. Das Ergebnis dieser Vielfachanregung ist, daß die Wellenzahldifferenzen zwischen den Absorptions- und Fluoreszenzbanden eine Reihe von Verschiebungen liefern, von denen einige mit den von anderen Autoren gefundenen Raman-Verschiebungen der entsprechenden Flüssigkeiten übereinstimmen, während sich von den übrigen Verschiebungen zeigen läßt, daß sie Kombinationswerte aus unseren und den von anderen gefundenen Verschiebungen sind. Diese Kombination ist natürlich durch den optischen Katalysator hervorgerufen, dessen Wirkungsbereich durch benachbarte Moleküle des Lösungsmittels vergrößert erscheint. Diese Nachbarmoleküle üben je nach ihrer Struktur sowohl auf die einfallende Strahlung (absorbiertes Licht) wie auch auf die austretende Strahlung (Fluoreszenzlicht) eine modifizierende Wirkung aus. Schon ein Blick auf die gestrichelten Linien *ab*, *cd*, *ef* und *gh* in Fig. 4 zeigt, wie regelmäßig sich die Lagen von einigen der Absorptions- und Fluoreszenzbanden bei demselben optischen Katalysator verschieben, wenn man von einem Lösungsmittel zum nächsten übergeht. An anderen Stellen sind die Lageänderungen komplizierter und scheinen einen oszillatorischen Charakter zu besitzen. Weitere eingehende Bearbeitung ist auf diesem Gebiet außerordentlich wünschenswert.

¹⁾ T. R. Merton, Chem. Soc. Trans. **99**, Part. 1, 637–639, 1911. —

²⁾ O. Deutschbein, ZS. f. Phys. **102**, 772–780, 1936.

Es muß noch einmal betont werden, daß einige Fluoreszenzbanden besonders beteiligt sind an der Erzeugung der Raman-Verschiebungen eines einzelnen Lösungsmittels, und daß sie im allgemeinen Überlagerungen einiger Raman-Linien darstellen. Wo dies Verhalten bemerkt wurde, ist es in den Anmerkungen zu den obigen Tabellen hervorgehoben worden.

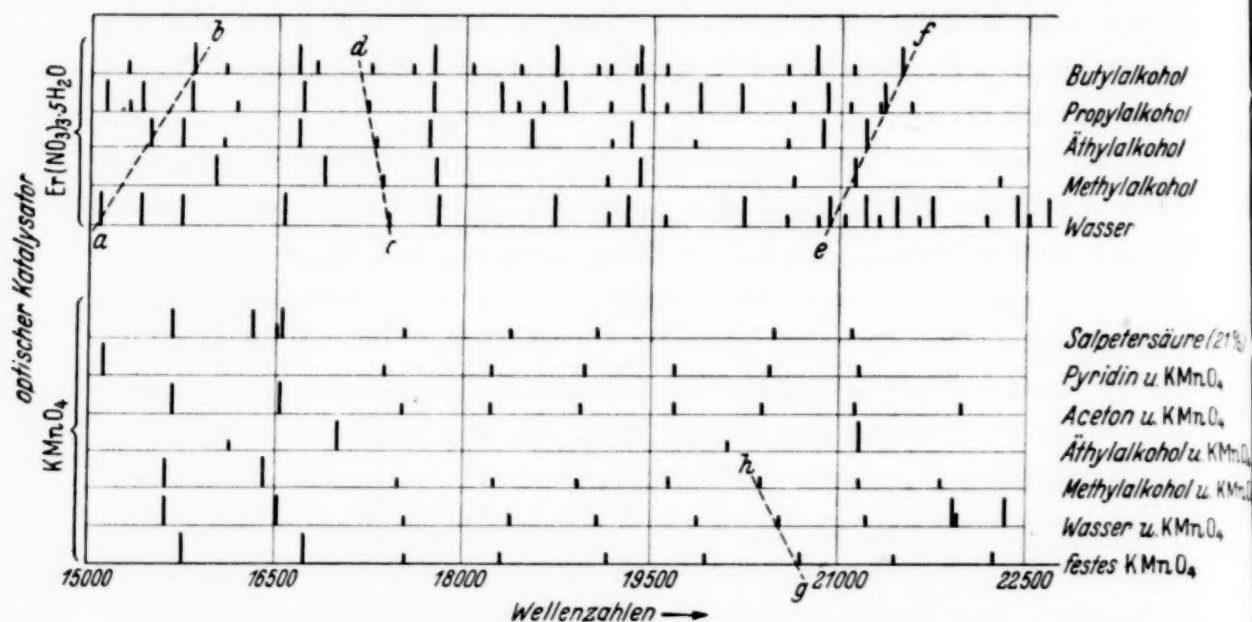


Fig. 4. Überblick über die gemessenen Absorptions- und Fluoreszenzbanden.

Die Frage nach der Auswahl eines geeigneten optischen Katalysators ist sehr wichtig, wie auch aus den oben zitierten Bemerkungen Hartleys bereits hervorgeht. So zeigen auch die hier mitgeteilten Beobachtungen sehr klar, daß derselbe Katalysator, der in dem einen Medium die wichtigsten Raman-Verschiebungen gut hervorbringt, für ein anderes Medium ungeeignet ist, so daß bei ihm nur Kombinationsverschiebungen festgestellt werden können. Die Art und Weise dieser Auswahl und der Einfluß der Temperatur müssen erst noch untersucht werden, um den Mechanismus der katalytischen Wirkung besser zu verstehen.

Es sei noch darauf hingewiesen, was auch aus den Wiedergaben der Fluoreszenzband-Photographien klar hervorgeht, daß die klassische Streuung bei den mit Sonnenlicht bestrahlten Flüssigkeiten völlig vernachlässigbar ist gegenüber dem Fluoreszenzlicht, denn auf den Platten findet sich keine Schwärzung mit abnehmender Wellenlänge stärker werdende Schwärzung.

Zusammenfassung.

Die vorliegende Arbeit ist eine Weiterführung der früheren Arbeit der Verfasser. Es wurde zum ersten Male gezeigt, daß bei Verwendung der Absorptionsbanden eines geeigneten gelösten Salzes als anregende Frequenzen die Abstände zwischen diesen und den Frequenzen der

Fluoreszenzbanden der Lösung, welche sich bei Bestrahlung mit Sonnenlicht ergaben, in vielen Fällen mit den Raman-Verschiebungen übereinstimmen, die auf die übliche Weise von anderen Autoren erhalten wurden. In anderen Fällen waren die Verschiebungen sehr groß, sie konnten jedoch als „Kombinationsverschiebungen“ gedeutet und aus den Raman-Verschiebungen der Verfasser und anderer Autoren zusammengesetzt werden.

Da sich somit nach Zusatz einer Spur eines geeigneten Salzes zu einem bestimmten Lösungsmittel seine Raman-Verschiebungen aus den Fluoreszenzbanden berechnen lassen, wurde die Wirkung des Salzes „Optische Katalyse“ genannt. Dabei erfordert das Photographieren dieser Banden nicht mehr als drei bis fünf Stunden. Für ein als Katalysator wirkendes Salz ändern sich die Absorptions- und Fluoreszenzbanden von Lösungsmittel zu Lösungsmittel in charakteristischer Weise, woraus deutlich hervorgeht, daß ihre Lage von den charakteristischen optischen Eigenschaften des Lösungsmittels abhängt. Die zwei benutzten Salze waren KMnO_4 und $\text{Er}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$.

Man kann diese Methode auch „Innere Anregung“ nennen; denn die austretende Strahlung, die von den Energieänderungen in denjenigen Salz-molekülen herrührt, die auch die Absorptionsbanden hervorrufen, durchläuft eine große Zahl benachbarter Moleküle des Lösungsmittels, die ihrerseits wieder zu ihrer eigenen Emission angeregt werden.

Die Resultate, die an Wasser, Salpetersäure, Methyl- bis Butylalkohol, Aceton und Pyridin erhalten wurden, waren außerordentlich befriedigend. Auf die mit Wasser gewonnenen Ergebnisse sei besonders hingewiesen, da sie die Bedeutung der neuen Technik klar zeigen.

Zum Schluß möchten wir hier den Herren B. N. Ghosh und S. N. Chatterjee für ihre Hilfe beim Mikrophotometrieren bzw. beim Entwurf der Diagramme danken.

Nachtrag bei Drucklegung. Während diese Arbeit im Druck war, erschien eine Arbeit von J. R. Collins¹⁾, in der er die Entdeckung einer neuen Absorptionsbande des Wassers bei $2,52 \mu$ mitteilte. Es ist bemerkenswert, daß auch unsere Tabelle 3 für destilliertes Wasser mit KMnO_4 als optischem Katalysator die Verschiebung 3956 cm^{-1} enthält, was $2,53 \mu$ entspricht. Die Übereinstimmung ist praktisch vollkommen und kann als weiteres Argument für die Brauchbarkeit der neuen Methodik angesehen werden.

¹⁾ J. R. Collins, Phys. Rev. **55**, 470, 1939.

Über die kosmologische Konstanz der Feinstrukturkonstanten.

Von P. Jordan in Rostock.

(Eingegangen am 7. Juli 1939.)

Nach Erwägungen von Dirac ist es als denkbar anzusehen, daß e^2/hc nicht absolut konstant sei, sondern innerhalb kosmologischer Zeiträume langsam variere. Es wird darauf hingewiesen, daß diese Frage empirisch entscheidbar ist, und daß die bisherige Erfahrung für absolute Konstanz von e^2/hc spricht. Ferner scheint sich auch das Massenverhältnis Proton : Elektron empirisch als absolut konstant zu erweisen.

Die Erörterung der kosmologischen Probleme ist von Dirac¹⁾ durch eine interessante Idee bereichert worden. Danach sollen die *großen dimensionslosen Konstanten*, wie das Verhältnis der Coulombschen Wechselwirkung zweier Elektronen zu ihrer Gravitationswechselwirkung, *nicht* als wirkliche Konstanten angesehen werden, sondern als Funktionen des Weltalters; sie werden also auch in der Gegenwart eine gewisse *räumliche* Inkonzanz zeigen.

Dirac hat in diesem Zusammenhange auch die „kleinen“ dimensionslosen Konstanten, wie die Feinstrukturkonstante und das Massenverhältnis Proton : Elektron, als *möglicherweise* kosmologisch inkonstant bezeichnet; sie könnten eine geringfügige (z. B. annähernd logarithmische) Abhängigkeit vom Weltalter zeigen.

Es wird danach die Frage dringlich, ob man *empirisch* etwas hierüber sagen kann. Eine einfache Überlegung — deren kurze Mitteilung trotz ihres fast trivialen Charakters erlaubt sein mag — zeigt nun, daß die von Dirac aufgeworfene Frage in der Tat beantwortbar ist. Soweit die Genauigkeit unserer spektroskopischen Beobachtung ferner Himmelsobjekte reicht, ist die Konstanz der Feinstrukturkonstanten empirisch gesichert.

Wir können ja nach den grundsätzlichen empirischen Ergebnissen folgendes Prinzip aussprechen²⁾:

Mindestens in derjenigen Approximation, in welcher bei der Berechnung der Spektraltermen eines Atoms von der Mitbewegung des Kernes abgesehen werden kann, geht das Spektrum eines raumzeitlich entfernten Atoms aus dem eines gleichartigen nahen (und ruhenden) hervor durch Multiplikation aller Frequenzen mit ein und derselben Konstanten. Dieser Faktor ist be-

¹⁾ P. A. M. Dirac, Nature **139**, 323, 1001, 1937; Proc. Roy. Soc. London (A) **165**, 199, 1938. — ²⁾ Vgl. hierzu auch: P. Jordan, Naturwiss. **25**, 513, 1937; **26**, 417, 1938.

stimmt durch die Bewegung des Atoms (Doppler- bzw. Hubble-Effekt) und durch das Gravitationspotential.

Im Sinne einer bekannten Argumentation folgt hieraus, daß die Weltgeometrie eine Riemannsche ist (oder jedenfalls eine Geometrie mit integraler Längenübertragung — nicht etwa eine Weylsche). Man kann z. B. die Reziproke λ_0 der Rydbergschen Wellenzahl R_∞ :

$$R_\infty = \frac{1}{\lambda_0} = \frac{2\pi^2 m_0 e^4}{c h^3}$$

als *universelles Längenmaß* benutzen ¹⁾).

Unsere Frage nach der Konstanz von e^2/hc kann deshalb auch so formuliert werden: Sind die atomphysikalisch definierten Längenmaße h/m_0c und e^2/m_0c^2 *einzel*n als kosmologisch konstant anzusehen? Würde uns *nur* das H-Spektrum zur Verfügung stehen, so wäre keine Beantwortung dieser Frage möglich: nur die *Verbindung* dieser beiden Längenmaße zu

$$R_\infty = 2\pi^2 \left(\frac{m_0 c}{h}\right)^3 \cdot \left(\frac{e^2}{m_0 c^2}\right)^2$$

wäre als konstant zu erweisen. Durch Heranziehung von Spektren anderer Elemente ist jedoch die Entscheidung zu erreichen.

Die Energiewerte eines Atoms mit N Elektronen sind zu berechnen aus der Schrödinger-Gleichung:

$$\left(-\frac{h^2}{4\pi^2} \cdot \frac{1}{2m_0} \sum_{k=1}^N \Delta_k + e^2 \sum_{k \neq l} \frac{1}{r_{kl}} - e^2 Z \sum_k \frac{1}{r_k}\right) \varphi = W \varphi;$$

$$\Delta_k = \frac{\partial^2}{\partial x_k^2} + \frac{\partial^2}{\partial y_k^2} + \frac{\partial^2}{\partial z_k^2}.$$

In bekannter Weise kann man diese Gleichung auf dimensionslose Größen umschreiben, indem etwa die Koordinaten im Maßstab h/m_0c gemessen werden: $x_k = \frac{h}{m_0c} x'_k$ usw. Ist Δ'_k entsprechend gleich $\left(\frac{h}{m_0c}\right)^2 \Delta_k$,

so wird

$$\left(-\frac{1}{8\pi^2} \sum_k \Delta'_k + \frac{e^2}{hc} \sum_{k \neq l} \frac{1}{r'_{kl}} - \frac{e^2 Z}{hc} \sum_k \frac{1}{r'_k}\right) \varphi = \frac{W}{m_0 c^2} \varphi;$$

für einen bestimmten Zustand ist also $W/m_0 c^2$ eine Funktion von e^2/hc , und der entsprechende spektroskopische Term wird

$$\frac{W}{hc} = \frac{m_0 c}{h} f\left(\frac{e^2}{hc}\right).$$

¹⁾ Vgl. hierzu die ausführliche Erörterung a. a. O., wo auch die Ablehnung einer (nicht unmöglichen, aber unzumutbaren) definitorischen Konstantsetzung des Weltradius, mit inkonstant angenommenem h (Sambursky), begründet ist.

Kombination mit dem oben ausgesprochenen empirisch begründeten Prinzip ergibt dann, daß e^2/hc kosmologisch konstant sein muß: *Andernfalls müßten die spektralen Frequenzen eines entfernten Nebels nicht einfach um einen konstanten Faktor geändert, sondern in komplizierterer Weise gegeneinander verschoben sein.*

Das Versagen dieser Beweisführung bei Beschränkung auf den zu speziellen Fall des H-Spektrums ergibt sich dadurch, daß hier die spezielle Gestalt $f(\xi) = \frac{\text{const}}{\xi^2}$ vorliegt, was jedoch bei einer Elektronenzahl $N > 1$ nicht mehr der Fall ist.

Wir möchten also die von Dirac aufgeworfene Frage als beantwortet ansehen, soweit es sich um die Feinstrukturkonstante handelt. Was das Massenverhältnis Proton:Elektron betrifft, so wäre zwar eine spektroskopische Entscheidung auch hier prinzipiell möglich, durch Vergleich von H-Linien mit He^+ -Linien, doch liegt sie weit außerhalb des praktisch Durchführbaren. Die empirische Entscheidung dieser Frage muß deshalb auf einem anderen Gebiet gesucht werden.

Der Wert von m_p/m_0 hängt wohl sicherlich mit den *Kernbindungskräften* engstens zusammen; und wir können deshalb die diskutierte Frage allgemeiner als Frage nach der kosmologischen Konstanz der Kernbindungskräfte fassen. Diese Frage ist nun angreifbar durch genauere Prüfung der Aussagen radioaktiver „Uhren“ bezüglich sehr alter Gesteine und Meteoriten: etwaige langsame Veränderung der Kernkräfte würde sich in Unstimmigkeiten zwischen den Resultaten *verschiedenartiger* Uhren bemerkbar machen. Ob das heute verfügbare Material für eine begründete Beurteilung dieses Punktes ausreicht, bleibe dahingestellt. Auf alle Fälle sprechen aber die Erfahrungen an radioaktiven *Verfärbungshöfen* stark für kosmologische Konstanz der Kernkräfte, da sie die Unveränderlichkeit der α -Reichweiten für Zeitdauern von annähernd 10^9 Jahren beweisen ¹⁾. Daraufhin möchten wir auch für die Kernkräfte und für m_p/m_0 die kosmologische Konstanz für sehr wahrscheinlich halten.

Jedoch liegen die Verhältnisse anders beim β -Zerfall: Die Fermische Konstante könnte ihrem Zahlwert nach vielleicht mit der vierten Wurzel aus der *Gravitationskonstanten* proportional sein; die Zerfallstendenz des Mesotrons scheint nach Blackett ²⁾ sogar für die zweite Wurzel zu sprechen.

¹⁾ Vgl. O. Hahn, Naturwiss. 18, 1013, 1930. — ²⁾ P. M. S. Blackett, Nature 144, 30, 1939.